



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Oxidación de contaminantes orgánicos
mediante procesos pseudo-Fenton con óxidos
de hierro

Autor

Guillermo Bernad López

Directora

Rosa Mosteo Abad

Grado en Ingeniería Química
Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Diciembre de 2018



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJO DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./Dña. Guillermo Bernad López

con nº de DNI 17769345-M en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado de Ingeniería Química, (Título del Trabajo)
Oxidación de contaminantes orgánicos mediante procesos pseudo-Fenton con
óxidos de hierro

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 23 de Noviembre de 2018

Fdo:

Oxidación de contaminantes orgánicos mediante procesos pseudo-Fenton con óxidos de hierro

RESUMEN

El proceso Fenton es una técnica de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas, que se basa en procesos fisicoquímicos que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, en concreto, el radical hidroxilo, especie de oxígeno muy reactiva, que es capaz de oxidar la materia orgánica y posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos.

Tomando como punto de partida el proceso Fenton convencional, se estudian otras posibles modificaciones, como el proceso Fenton asistido con luz solar, o el proceso Fenton con catalizadores heterogéneos, que sustituyen a las sales de hierro disueltas.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es la aplicación de estos procesos Fenton modificados combinados para la eliminación de cafeína, contaminante orgánico persistente presente en las aguas. Se analiza la influencia del tipo de catalizador heterogéneo utilizado, la dosis de los reactivos empleados (agente oxidante y catalizador), el pH de la reacción, así como la matriz acuosa en la que esta presenta el contaminante orgánico.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se concluye que el catalizador heterogéneo que ha resultado más efectivo en la reducción de concentración de cafeína es la wüstita. Se alcanzan valores máximos de reducción de la concentración de cafeína del 98% y de COD del 52% a pH ácido. En estas condiciones de operación, la concentración de hierro disuelto obtiene importancia y se demuestra que existe una sinergia importante entre las reacciones en fase homogénea y heterogénea

ÍNDICE

Memoria

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 Procesos de oxidación avanzada.....	3
2.1.1 Proceso Fenton convencional	3
2.1.2 Proceso Fenton modificado	4
2.1.3 Proceso fotocatalítico basado en TiO ₂	6
2.2 Contaminantes emergentes.....	6
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	8
3.1 Metodología analítica.....	8
3.2 Muestras.....	8
3.2.1 Matriz agua destilada y cafeína.....	8
3.2.2 Matriz agua de salida de EDAR sintética y cafeína.....	9
3.2.3 Matriz agua destilada y fenol	10
3.3 Materiales e instrumentación	10
3.3.1 Reactivos y materiales.....	10
3.3.2 Catalizadores	10
3.3.3 Equipos	10
3.4 Ensayos de oxidación	11
3.4.1 Descripción del procedimiento	11
3.4.2 Condiciones de operación de los diferentes ensayos	12
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	16
4.1 Estudios preliminares, ensayos de control	16
4.2 Ensayos de oxidación tipo Fenton.....	16
4.2.1 Ensayos de oxidación tipo A asistidos con luz solar	16

4.2.2 Ensayos de oxidación tipo B asistido con luz solar.....	20
4.2.3 Comparación de catalizadores heterogéneos.....	28
4.2.4 Comparación con fotocátalisis basada en TiO_2	28
4.2.5 Análisis magnético de los catalizadores	29
Capítulo 5. Conclusiones	32
Capítulo 6. Bibliografía.....	33

Anexos

ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA36

I.I. pH	36
I.II. Turbidez.....	36
I.III. Conductividad.....	36
I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST)	36
I.V. Fe disuelto.....	36
I.VI Demanda química de oxígeno.....	36
I.VII Cafeína	37
I.VIII Fenol.....	37
I.IX. Carbono orgánico disuelto (COD)	38

ANEXO II. RESULTADOS.....39

II.I Resultados de los ensayos de oxidación tipo A.....	39
II.II Resultados de los ensayos de oxidación tipo B con los catalizadores heterogéneos. ..	40

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los contaminantes emergentes (CE) son contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Son compuestos de los que se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales, razón por la cual y a su vez consecuencia no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada.

Algunos de los compuestos considerados como emergentes ya se están incluyendo en listas de sustancias prioritarias publicadas tanto por la Unión Europea como por la EPA (Agencia estatal de medio ambiente de Estados Unidos) pero es cierto que para ello, previamente tiene que haberse desarrollado métodos de análisis.

Algunos de estos compuestos pueden ser eliminados mediante procesos convencionales pero no es lo habitual, por lo que en los últimos años, numerosas investigaciones se están enfocando hacia la aplicación de procesos de oxidación avanzada, ya que son una de las alternativas para el tratamiento de los mismos.

Estos procesos se basan en la generación de especies de oxígeno muy reactivas que atacan a la mayoría de los compuestos orgánicos. La versatilidad de estos procesos es elevada debido a que existen diversas formas de producción de este tipo de radicales, adaptándose a la mejor forma de llevar a cabo el tratamiento.

El proceso Fenton convencional se basa en utilizar sales de hierro junto con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para al oxidar Fe^{2+} en Fe^{3+} conseguir como subproducto el radical hidroxilo, el cual es capaz de oxidar la mayoría de los contaminantes orgánicos para descomponerlos en, principalmente, dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos.

A partir del proceso Fenton convencional, se estudian otras posibles modificaciones como por ejemplo, proceso Fenton asistido con luz solar ($Fe/H_2O_2/UV$) o el proceso Fenton con catalizadores heterogéneos que sustituyen a los catalizadores de hierro disueltos.

El objetivo principal de este trabajo de investigación se centra en la aplicación de distintos procesos Fenton modificados para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes persistentes presentes en las aguas.

Para poder cumplir el objetivo de este proyecto, se considera necesario analizar algunas de las variables que afectan al proceso Fenton modificado aplicado a la reducción de contaminantes orgánicos:

- El catalizador a utilizar: los óxidos de hierro, magnetita, óxido de hierro-níquel y wüstita son los catalizadores que se contemplan en el presente proyecto, y además de su efectividad en la reducción del contaminante orgánico, se analiza la facilidad para su recuperación.
- La dosis de los reactivos empleados: como agente oxidante se emplea peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y como catalizador hierro (Fe).
- El pH de reacción: se utiliza pH ácido y pH neutro.
- La matriz acuosa empleada: se aplica el tratamiento Fenton en matriz de agua destilada con cafeína y en matriz de agua de salida de depuradora sintética.

Como consecuencia de la consecución de los objetivos establecidos se pretende conocer si los procesos de oxidación avanzada basados en fotocatalizadores heterogéneos son adecuados para la reducción de contaminantes orgánicos y determinar las condiciones de operación más adecuadas, teniendo en cuenta tanto la reducción de dicha sustancia como la viabilidad del tratamiento.

El presente proyecto fin de grado se ha realizado dentro del grupo de investigación de referencia “Agua y Salud Ambiental” del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Esta investigación se ha desarrollado en el marco del proyecto de investigación UZ-CUD2016-TEC-05 titulado “PROCESO PSEUDO.FENTON BASADO EN MINERALES DE HIERRO PARA LA REDUCCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y PELIGROSOS PRESENTES EN AGUAS”.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Procesos de oxidación avanzada

Generalmente, los contaminantes emergentes no se degradan fácilmente mediante procesos convencionales que suelen utilizarse en las plantas de tratamiento, por lo que actualmente se estudia su eliminación mediante los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) (Blanco et al., 2001).

Estos procesos se basan en la generación de especies de oxígeno muy reactivas (ROS), que poseen un alto poder oxidante y que se caracterizan por realizar ataques poco selectivos siendo capaces de oxidar y mineralizar casi cualquier contaminante orgánico. Los principales ROS generados por estos procesos son los radicales hidroxilo (HO^\bullet), los radicales superóxido (O_2^\bullet), los radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet) y moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La versatilidad de estos procesos es elevada debido a que existen diversas formas de producción de este tipo de radicales, adaptándose a la mejor forma de llevar a cabo el tratamiento (Comninellis et al., 2008; Malato et al., 2009).

La clasificación de los PAOs se suele llevar a cabo teniendo en cuenta la fase de reacción (heterogénea u homogénea) o el método de generación de ROS (químico, electroquímico, sonoquímico y fotoquímico). La Figura 1 muestra algunos de los PAOs más utilizados.

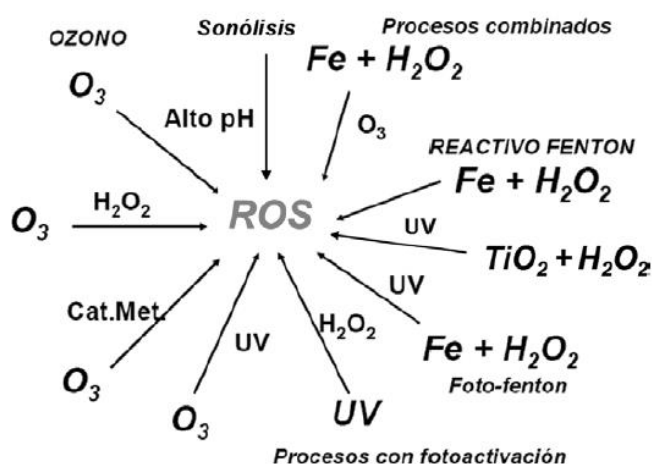


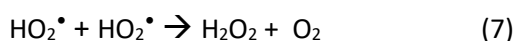
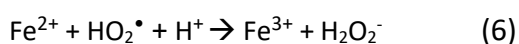
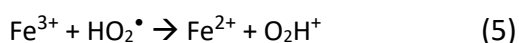
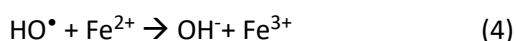
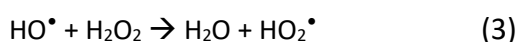
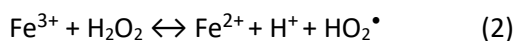
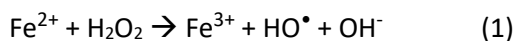
Figura 1. Principales procesos de oxidación avanzada. (Pignatello 2006)

De estos procesos de oxidación avanzada, son objeto de estudio en este trabajo los procesos Fenton modificados, en concreto los procesos foto-fenton, y el foto-fenton heterogéneo, además se incluye la fotocatálisis con dióxido de titanio, ya que dentro del grupo de investigación de Agua y Salud Ambiental también se está investigando en el uso de esta técnica para el tratamiento de aguas, lo que permite realizar una comparativa entre distintas técnicas fotocatalíticas, mostrando ventajas e inconvenientes.

2.1.1 Proceso Fenton convencional

La historia de la química Fenton data de 1984, cuando Henry J. Fenton postuló que el peróxido de hidrógeno H_2O_2 puede ser activado por sales de hierro (II) para oxidar el ácido tartárico. En el siglo siguiente, la reacción Fenton y las reacciones asociadas a ella, se han convertido en objeto de gran interés, debido a su importancia en la química biológica, síntesis, la química de

las aguas naturales, y el tratamiento de residuos nocivos. El mecanismo propuesto por Barb et al. (1949) para la descomposición del H_2O_2 en disolución ácida en la oscuridad y en ausencia de compuestos orgánicos consiste en la secuencia de reacciones que se ven en las ecuaciones 1-7. En este mecanismo Fe^{2+} y Fe^{3+} son utilizados para representar todas las especies de hierro presentes en esta disolución en su estado de oxidación respectivo (Pignatello et al. 2006).

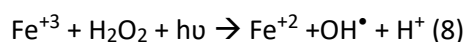


El proceso Fenton consiste en la reacción de las especies Fe^{2+} con H_2O_2 en condiciones fuertemente ácidas para generar radicales hidroxilo que son altamente reactivos. La reacción Fenton consiste básicamente en la oxidación de Fe^{2+} en Fe^{3+} utilizando el H_2O_2 como oxidante (ecuación 1). La característica importante del mecanismo Fenton es que al transferir un electrón de la capa más externa del Fe^{2+} al H_2O_2 genera radicales hidroxilo y aniones hidróxido. Con la reacción 2 se regenera el Fe^{2+} , pero es una reacción más lenta que la anterior y resulta ser la reacción limitante en el proceso. A la vez que la reacción Fenton, tienen lugar otros procesos (Ecuaciones. 3-7), que suelen ser considerados indeseados debido a que representan un gasto del H_2O_2 sin que genere radicales hidroxilo.

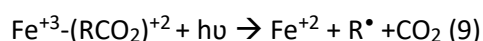
2.1.2 Proceso Fenton modificado

Una de las principales modificaciones respecto al Fenton convencional es el uso de radiación solar.

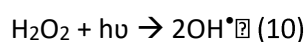
Si la reacción se lleva a cabo en presencia de radiación, la velocidad de reacción aumenta considerablemente; este tipo de reacción fotoasistida se denomina Reacción Foto-Fenton (ecuación 8) (Mosteo, 2006).



El efecto positivo de la radiación en la velocidad de reducción es debido a la regeneración del ion ferroso (Fe^{2+}) mediante fotorreducción de los iones férricos (Fe^{3+}). Los nuevos iones ferrosos generados reaccionan con H_2O_2 generando un segundo radical OH^\bullet e ion férrico (ecuación 5) y el ciclo continúa. Además el ion férrico puede formar complejos estables que son fotoquímicamente activos y generan de nuevo iones ferrosos (ecuación 9).



También pueden participar aunque en menor medida las reacciones de fotólisis del peróxido de hidrógeno (ecuación 10).



La técnica Foto-Fenton depende de diversos parámetros que pueden modificar de forma sustancial la velocidad de reducción: la concentración de iones hierro, concentración de H_2O_2 , concentración inicial del contaminante, el pH del medio, la temperatura, intensidad de la radiación entre otros. A continuación se describen los efectos de alguno de estos parámetros (Mosteo, 2006).

- Efecto del pH: El pH del medio influye en la generación de especies ROS y en la eficiencia de oxidación de estos. Para valores de pH superiores a 4, se produce una disminución de la reducción debido a la precipitación del hierro como derivados de hidróxido, reduciendo la disponibilidad de hierro y la transmisión de radiación. En el caso de procesos heterogéneos se puede trabajar a pH cercanos al neutro.
- Efecto de la temperatura: La velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, pero a temperaturas por encima de 40-50 °C la eficiencia del peróxido disminuye debido a la descomposición acelerada del mismo en oxígeno y agua. Una forma práctica de aplicar el reactivo es a temperaturas entre 20 y 40 °C.
- Efecto de la concentración de H_2O_2 : La velocidad de reducción aumenta con la concentración de peróxido de hidrógeno y se debe al aumento de radicales hidroxilo producidos. Sin embargo a partir de cierta concentración de H_2O_2 comienza a ser importante la reacción representada mediante la ecuación 3 que se traduce en una disminución de radicales hidroxilo. La concentración óptima de H_2O_2 depende de la naturaleza y concentración de la materia orgánica a tratar, así como de la concentración de hierro presente en la reacción. En este proyecto se ha utilizado la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2$, de manera que la cantidad de H_2O_2 a añadir será el doble que los mg de DQO.
- Efecto de la concentración de hierro: La velocidad de reducción se incrementa con la concentración de hierro como consecuencia de una mayor producción de radicales hidroxilo (ecuación 1), pero de la misma manera que sucede con el peróxido de hidrógeno a partir de cierta concentración la eficacia de la reacción comienza a disminuir. Es deseable que la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sea lo más pequeña posible, para intentar evitar la posible recombinación entre ambos y reducir la producción de complejos de hierro. Relaciones molares óptimas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de entre 10 y 100 han sido propuestas por diversos autores cuando el proceso se lleva a cabo en fase homogénea.

Una limitación inherente a los sistemas Fenton en fase homogénea es que todos los reactantes incluido el catalizador, se encuentran en disolución y la recuperación del hierro es costosa requiriendo pasos adicionales de separación, lo que incrementa los costes del tratamiento.

En los últimos años, el desarrollo y uso de catalizadores de hierro heterogéneos en procesos Fenton modificados se está convirtiendo en un tema interesante para evitar tener que realizar la separación posterior del catalizador en el vertido tratado y poder trabajar a pHs más neutros con la ventajas que esto genera (Aleksić et al. 2010).

Algunos de los óxidos de hierro sobre los que se está investigando como catalizadores heterogéneos, son los óxidos de hierro magnéticos, ya que su recuperación al terminar el tratamiento mediante un imán resulta muy sencilla, además de no tener, en principio, ninguna desventaja sobre los óxidos de hierro no magnéticos, un ejemplo de este tipo de catalizadores

es la magnetita, un material que cumple los requisitos del tratamiento y no es difícil de encontrar en la naturaleza.

2.1.3 Proceso fotocatalítico basado en TiO_2

Uno de los procesos fotocatalíticos más estudiados en tratamiento de aguas es el tratamiento basado en TiO_2 , es un óxido metálico semiconductor de banda ancha, el cual presenta una elevada estabilidad química.

El proceso de fotocatálisis mediante radiación UV-VIS consiste en hacer uso de la banda cercana a la ultravioleta del espectro solar, con longitud de onda menor de 390 nm, para excitar un catalizador semiconductor en contacto con el agua y en presencia de oxígeno. El TiO_2 es especialmente adecuado como fotocatalizador frente a otros semiconductores debido a que es altamente fotorreactivo, química y biológicamente inerte, fotoestable e inocuo (Robertson et al., 2005).

Para la activación del dióxido de titanio es necesario que el rango de emisión contenga radiación UV < 390 nm. Esto se puede realizar con lámparas fluorescentes o para abaratar costes con radiación solar natural.

2.2 Contaminantes emergentes

Se consideran contaminantes emergentes a los compuestos orgánicos de distinto origen, procedentes principalmente de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal o de uso diario, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de la desinfección de agua (Marques et al., 2013).

Los CE se pueden clasificar en función del origen, uso, efectos potenciales en el medio ambiente. Según Calvo-Flores et al., (2018), los grupos principales de contaminantes son:

- Productos farmacéuticos y veterinarios
- Desinfectantes y biocidas
- Drogas de abuso
- Productos del cuidado personal
- Sustancias químicas de origen industrial
- Aditivos alimenticios
- Subproductos de desinfección de aguas
- Nanomateriales
- Microorganismos patógenos
- Toxinas biológicas

Al tratarse de sustancias tóxicas bioacumulables, son capaces de llegar incluso a los depósitos de agua de consumo humano a través de las vertidos residuales y corrientes subterráneas. Las técnicas actuales de depuración no suelen ser adecuadas para su reducción, por lo que resulta imperante el desarrollo de procesos avanzados que permitan corregir este problema. Este hecho se demuestra en estudios realizados en los ríos y aguas subterráneas alrededor del mundo, en los que se ha encontrado que a pesar de que los contaminantes emergentes son sustancias heterogéneas tanto en su estructura química como en su uso, tienen en común el hecho de ser tóxicos para organismos acuáticos sobre los cuales provocan efectos negativos como por ejemplo, la feminización y hermafroditismo de algunas especies de peces o su acción como disruptores endocrinos, por lo que deben ser eliminados (Reinoso et al. 2017).

Los compuestos farmacéuticos, los cuales contienen la mayoría de ellos una considerable cantidad de cafeína, constituyen un grupo de compuestos médicos tanto para uso animal como humano muy utilizados en todo el mundo. Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o µg/L, mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo, alcanzan concentraciones de hasta g/Kg. Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenac, la carbamacepina, o el ácido clofíbrico) en aguas potables (Barceló et al., 2011).

En este proyecto, se selecciona y analiza la cafeína como contaminante emergente debido a su elevada persistencia y solubilidad en los efluentes de depuradoras (Rosal et al., 2009). Se trata de un compuesto orgánico oxidable químicamente, aunque su oxidación total (mineralización completa) a CO₂ puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehídos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología analítica

En la Tabla 1 se muestran los parámetros, la metodología analítica y la instrumentación utilizada en el análisis de muestras de agua.

Tabla 1: Métodos analíticos e instrumentación

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500 - HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	0 - 14	$\pm 0,02$
Demanda química de oxígeno	EPA 410.4	Fotómetro Multi- parámetro	Hanna HI 83099	0 - 1500 mg/l	± 1 mg/l
Cafeína	ANEXO I	Espectrofotómetro Abs 272,5 nm	Helios UV-VIS ThermoSpectronic	1 - 50 mg/l	
Hierro disuelto	EPA 410.4	Fotómetro Multi- parámetro	Hanna HI 83099	0 - 1500 mg/l	± 1 mg/l
Carbono orgánico disuelto	5310 - B Standard Methods	Analizador de COD	SHIMADZU, COD- V _{CSH}	CT: 0 - 25000 mg/l CIT: 0 - 30000 mg/l	5-10%

En el ANEXO I se desarrolla de manera más detallada la metodología y la instrumentación utilizadas.

3.2 Muestras

Para la experimentación de este trabajo se utilizan tres muestras, las cuales se detallan en los apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

3.2.1 Matriz agua destilada y cafeína

Para la realización de los ensayos de oxidación se prepara una muestra de cafeína en agua destilada con una concentración teórica de 45 mg/l. La elección de esta concentración se debe a la solubilidad de la cafeína, ya que el límite de solubilidad de la cafeína es 50 mg/l. Esta concentración también ha sido utilizada en otros proyectos (Altabás, 2015; Tornos, 2016) dentro del grupo de investigación de Agua y salud Ambiental.

En la Tabla 2, se muestran las características físico-químicas de la muestra objeto de estudio.

Tabla 2. Caracterización muestra de agua destilada y cafeína

Parámetro	Valor
pH	5,19
Absorbancia	2,215
Cafeína	44,912 mg/l
Carbono orgánico disuelto (COD)	23,7 mg/l
DQO	16 mg O ₂ /l

3.2.2 Matriz agua de salida de EDAR sintética y cafeína

Además de la matriz de agua destilada se utiliza una matriz de agua de salida de EDAR sintética con una concentración teórica de cafeína de 45 mg/l. Esta matriz tiene unas características que simulan las condiciones del agua residual a la salida de una depuradora (Rodríguez-Chueca, 2013) y cuya composición se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición del agua de salida de depuradora sintética (Rodríguez-Chueca, 2013)

Componente	Concentración (mg/l)
Peptona	32
Extracto de carne	22
Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)	6
Hidrógeno carbonato de sodio (NaHCO_3)	96
Cloruro de sodio (NaCl)	7
Cloruro de potasio (KCl)	4
Cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4
Sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	60
Sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	2
Sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4)	60
Hidrógeno fosfato de potasio (K_2HPO_4)	0,28

La Tabla 4 muestra las características físico-químicas del agua de salida de EDAR sintética (Altabás 2015).

Tabla 4: Caracterización del agua de salida de EDAR sintética.

Parámetro	Valor
pH	8
Conductividad	580 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Turbidez	0,5 UNT
Oxígeno disuelto	7,5 mg O_2/l
Sólidos suspendidos totales	2 mg/l
DQO	47 mg O_2/l
Carbono total (TC)	70 mg/l
Carbono inorgánico total (IC)	41 mg/l
Carbono orgánico total (TOC)	29 mg/l
Fósforo	N.D
Nitrato	4 mg NO_3^-/l
Cloruro	46 mg Cl^-/l
Sulfato	170 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$
Fluoruro	< 0,03 mg F^-/l
Bromuro	< 0,2 mg Br^-/l
Nitrito	< 0,05 mg NO_2^-/l
Fosfato	0,5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$

N.D: No detectado

3.2.3 Matriz agua destilada y fenol

Se utiliza también para los ensayos de oxidación una matriz de agua destilada con una concentración teórica de 100 mg/l de fenol.

Tabla 5. Caracterización muestra de agua destilada y fenol

Parámetro			Valor
pH			6,38
Absorbancia			1,636
Fenol			101,70 mg/l
Carbono	orgánico	disuelto	76,73 mg/l
(COD)			

3.3 Materiales e instrumentación

3.3.1 Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados a lo largo de toda la experimentación son los siguientes:

- Cafeína anhidra $C_8H_{10}N_4O_2$, marca Panreac.
- Peróxido de hidrógeno: disolución H_2O_2 , 30% p/v, calidad para análisis, marca Panreac.
- Ácido sulfúrico: disolución H_2SO_4 96%, calidad para análisis, marca Panreac.
- Cloruro de hierro (III): reactivo sólido $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ > 98% marca Panreac.

3.3.2 Catalizadores

Para el presente proyecto se han utilizado cuatro catalizadores diferentes, uno homogéneo y tres heterogéneos todos ellos compuestos de hierro para favorecer la reacción Fenton.

Como catalizador homogéneo se utiliza $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2M) disuelto en agua destilada hasta una concentración de 1,6 mg Fe/l.

Los catalizadores heterogéneos son los siguientes:

- Magnetita, Fe_3O_4 ,
- Óxido de hierro-níquel, Fe_2NiO_4 ,
- Wüstita, FeO

El análisis magnético de estos catalizadores antes y después del tratamiento Fenton se muestra en el apartado 4.2.5, este estudio se realiza en el departamento de Física de la Universidad de Zaragoza, ya que este trabajo fin de grado se engloba dentro de un proyecto de investigación en el que participan investigadoras de los grupos de investigación de Agua y Salud Ambiental y del grupo de Caracterización de Materiales mediante Técnicas de Radiación de Sincrotrón de la Universidad de Zaragoza.

3.3.3 Equipos

Cámara solar

Se emplea como fuente de irradiación una cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+ (Figura 2).



Figura 2: Cámara solar

Esta cámara está equipada con una lámpara de Xenón que emite luz a una longitud de onda entre 290 y 800 nm, simulando la luz solar natural. Mediante dos filtros que cubren la lámpara, uno de cuarzo y otro adicional de ventana (Xenochrome 320), se consigue la emisión del rango de radiación necesario, que comprende las radiaciones UVA y visible, ya que el filtro de ventana intercepta las longitudes de onda por debajo de los 320 nm, eliminando el rango UVB (Altabás, 2015).

La intensidad de la irradiación utilizada para todos los experimentos es de 500 W/m², que corresponde con el 50% de AM1 (AM1 se refiere a la intensidad de la radiación solar natural en el mediodía ecuatorial) (Mosteo et al., 2013). Esta intensidad de radiación es utilizada por diversos autores en sus estudios (Lanao et al., 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2013). Además, la cámara dispone de un regulador de intensidad y un control de temperatura.

3.4 Ensayos de oxidación

Hay que distinguir dos tipos de ensayo a la hora de describir el procedimiento, ambos son ensayos de oxidación, y su distinción principal es el estado del catalizador, el cual, en el segundo tipo de ensayo, la muestra con catalizador heterogéneo se somete a 15 minutos de ultrasonidos para que el óxido de hierro quede suspendido en la muestra y se asemeje más a una mezcla perfecta.

Todos los experimentos tipo Fenton se llevan a cabo en presencia de luz solar con una fuente de irradiación artificial. La temperatura máxima que se alcanza en la cámara de radiación es 35°C, fijado mediante el controlador de temperatura.

3.4.1 Descripción del procedimiento

3.4.1.1 Ensayos de oxidación tipo A

Para la realización de los ensayos tipo A, se añaden 100 ml de la muestra acuosa correspondiente, a un reactor de borosilicato de 250 ml. A la muestra se añade la concentración seleccionada de catalizador de hierro, heterogéneo u homogéneo, y de peróxido de hidrogeno para cada ensayo, ajustando en último lugar el pH de manera que el pH inicial medido, será una vez añadido el catalizador de hierro. Una vez ajustadas las condiciones de operación, el reactor se coloca en el interior de la cámara solar con un agitador magnético, cuya función es proporcionar un medio aireado y una mezcla perfecta durante los experimentos. Una serie de ensayos se realizan al pH de la muestra y otra serie se realiza a pH ácido ajustándose mediante la adición de H₂SO₄.

La dosis de catalizador utilizado en este proyecto, depende de si la fuente de hierro es homogénea o heterogénea. En los experimentos tipo Fenton con sales de hierro, se utiliza la relación Fe/H₂O₂ en un rango de 1/10 hasta 1/100. En el caso de utilizar catalizadores heterogéneos, la dosis escogida de catalizador se encuentra entre 0,25 y 5 g/l ya que han sido utilizadas por algunos autores en sus investigaciones (Fonseca, 2008). Aunque en el capítulo de

resultados de la presente memoria solo se analizan las concentraciones dentro del rango 0,25 a 2 g/l, los resultados obtenidos para todas las concentraciones seleccionadas se muestran en el ANEXO II.

La cantidad de H₂O₂ se calcula en base a la relación H₂O₂/DQO =2 (Apartado 2.1.2).

Los tiempos de tratamiento varían entre 30, 45 y 60 minutos en base a referencias bibliográficas (Lonfat et al., 2015). No se realizan tomas de muestras intermedias puesto que el análisis de los parámetros de control seleccionados siempre se realiza a tiempo inicial y final.

Los parámetros de control son: análisis de la cafeína mediante espectrofotometría, análisis del carbono orgánico disuelto, pH, análisis del hierro disuelto y concentración de H₂O₂. Los métodos de análisis utilizados se muestran en la Tabla 2.

3.4.1.2 Ensayos de oxidación tipo B

Cuando se realizan experimentos con catalizadores heterogéneos y para asegurar una mayor homogeneidad del catalizador respecto al agitador magnético, se somete la muestra con catalizador a 15 minutos de baño de ultrasonidos. Al estar más homogéneo, la mezcla de muestra y catalizador se queda más oscura, esto hace que el efecto de la luz sea menor, por tanto, se reduce la cantidad de catalizador y se aumenta el tiempo en la cámara solar, tomando muestras intermedias.

En estos ensayos se utiliza un reactor de borosilicato de 600 ml con 300 ml de la muestra acuosa correspondiente, se le añade el catalizador elegido, en todos estos casos, hasta una concentración de 0,2 g/l, se adiciona también el peróxido de hidrógeno hasta la concentración deseada, y por último, ajustamos el pH en los casos en los que haga falta. Con las condiciones de operación deseadas se mete el reactor en la cámara solar con un agitador magnético durante 3 horas, cogiendo muestra a la hora y a las dos horas para analizar los parámetros de control, que son los mismos que en los ensayos tipo A.

Hay que destacar que, en este tipo de experimentos, se ha retirado el filtro de ventana que intercepta el espectro de luz UVB y, por tanto, la oxidación por la acción del peróxido de hidrógeno cobra importancia.

3.4.2 Condiciones de operación de los diferentes ensayos

En las tablas 6 a 13 se resumen los experimentos incluidos en esta memoria y las condiciones de operación utilizadas. En el ANEXO II se muestran además los resultados de estos mismos experimentos. En la presente memoria no se incluye información de los experimentos realizados con fenol como sustancia objeto de estudio debido a que los resultados obtenidos no aportaron nada a la investigación. Los resultados se pueden consultar en el ANEXO II.

3.4.2.1 Experimentos Fenton con catalizador homogéneo

Tabla6 . Condiciones de operación en experimentos Fenton con cataliador homogéneo

Matriz	Catalizador [mg Fe/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0	5,6	60	0,118
	1,6	5,2		0,059
		4,6		0,118
		4,3		0,178

3.4.2.2 Experimentos Fenton con catalizadores heterogéneos tipo A

Tabla 7. Condiciones de operación en experimentos Fenton con magnetita

Matriz	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0,5	3,4	30	0,011
		3,4	45	
		3,3	60	
Agua destilada y cafeína	0	5,6	60	0,011
	0,25	5,8		
	0,5	5,4		
	1	5,6		

Tabla 8. Condiciones de operación en experimentos Fenton con óxido de hierro-níquel

Matriz	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0,5	8,6	30	0,022
		8,7	45	
		8,7	60	
		7,0		
		7,4		
		3,4		
	2	8,4		0,044
		3,2		
	0	0,005		
	0,25			
	0,5			
	1			

Tabla 9. Condiciones de operación en experimentos Fenton con wüstita

Matriz	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0	5,8	60	0,022
		3,4		
	0,25	5,6		
		3,4		
	0,5	5,3		
		3,3		
	1	5,3		
		3,3		

Tabla 10. Condiciones de operación en experimentos Fenton sin filtro de ventana

Matriz	Catalizador	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína		0	3,3	60	0,011
	Magnetita	0,25	3,3		
	Óxido de hierro níquel	0,25	3,3		
	Wüstita	0,25	3,2		

3.4.2.3 Experimentos Fenton con catalizadores heterogéneos tipo B

En las tablas 10, 11 y 12 se muestran las condiciones de operación de los ensayos de oxidación Fenton con magnetita, óxido de hierro-níquel y wüstita en suspensión.

Tabla 11. Condiciones de operación en experimentos Fenton con magnetita suspendida.

Magnetita				
Matriz	Magnetita [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0,2	6,6	60	0,049
			120	
			180	
		3,3	60	
			120	
			180	
			120	
		3,3	60	
			120	
Agua sintética de salida de EDAR y cafeína	0,2	7,5	60	0,148
			120	
			180	
		3,3	60	
			120	
			180	

Tabla 12. Condiciones de operación en experimentos Fenton con óxido de hierro-níquel suspendido.

Óxido de hierro-níquel				
Matriz	Óxido de hierro-níquel [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0,2	6,6	60	0,049
			120	
			180	
		3,3	60	
			120	
			180	
Agua sintética de salida de EDAR y cafeína	0,2	7,5	60	0,148
			120	
			180	
		3,2	60	
			120	
			180	

Tabla 13. Condiciones de operación en experimentos Fenton con wüstita suspendida.

Wüstita				
Matriz	Wüstita [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]
Agua destilada y cafeína	0,2	5,6	60	0,049
			120	
			180	
		3,2	60	
			120	
			180	
Agua sintética de salida de EDAR y cafeína	0,2	7,6	60	0,148
			120	
			180	
		3,3	60	
			120	
			180	

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Estudios preliminares, ensayos de control

La tabla 14 muestra los resultados de los experimentos de control a 60 min de ensayo.

Tabla 14. Resultados en los experimentos de control

Ensayo	pH	% Reducción cafeína
UVA/Vis	5,2	0
	3,1	0
150 mg H ₂ O ₂ /l + UVA / Vis	5,2	0
	3,4	1,51

Como se observa en la tabla 14, no se produce reducción de cafeína ni a pH neutro ni a pH básico cuando sólo se aplica radiación solar, tampoco se reduce a pH neutro cuando tenemos presencia de H₂O₂, en cambio sí se reduce la cafeína a pH ácido aunque en un porcentaje muy pequeño.

4.2 Ensayos de oxidación tipo Fenton

Todos los parámetros analizados en los experimentos de este trabajo se presentan en tablas de resultados en el ANEXO II.

4.2.1 Ensayos de oxidación tipo A asistidos con luz solar

4.2.1.1 Catalizador homogéneo

Con el objetivo de poder comparar resultados con el catalizador heterogéneo, se decidió incluir un experimento homogéneo para comprobar la influencia del estado físico del catalizador en la degradación de cafeína. En la figura 3 se muestran los resultados de reducción de cafeína y reducción de COD para 3 concentraciones de H₂O₂ con la misma concentración de catalizador y un pH sin modificar, normalmente valores entre 5,5 y 7, además de un ensayo control sin catalizador. El análisis de estos resultados se realiza a los 60 minutos de experimento.

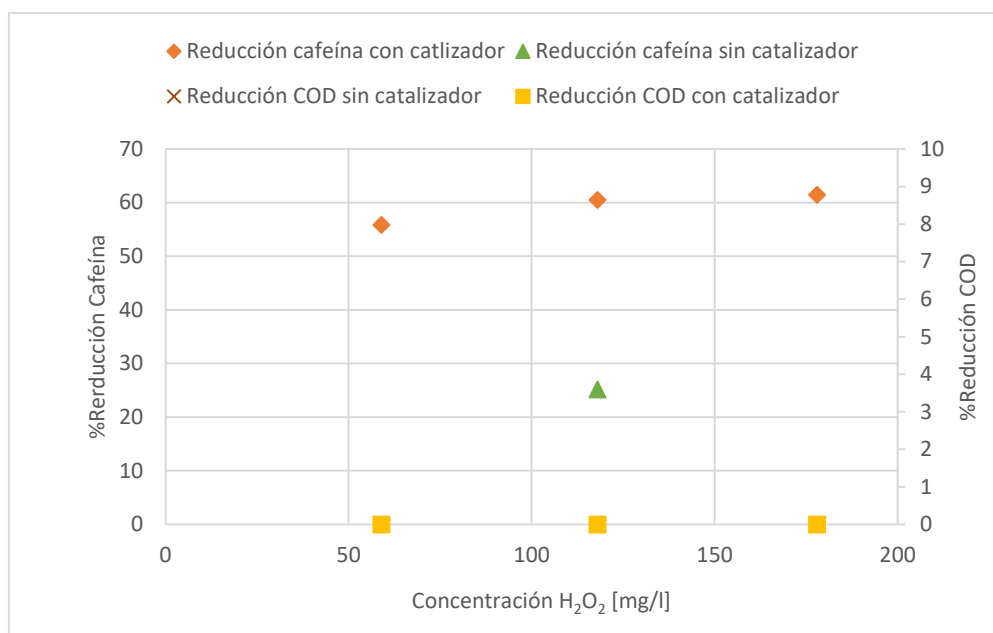


Figura 3. Efecto de la concentración de H_2O_2 con catalizador homogéneo

Como se observa en la figura 3, se obtiene una reducción de hasta el 61% de cafeína en lo que parece seguir una escala logarítmica de reducción de cafeína respecto a la cantidad de H_2O_2 presente en el ensayo, estas concentraciones van desde la relación 1/25 mg Fe/mg H_2O_2 hasta 1/75 mg Fe/mg H_2O_2 . Además, la cafeína no se oxida completamente, ya que no se obtiene reducción de COD en ningún de los experimentos. Este hecho, puede resultar negativo para la muestra, ya que se forman compuestos de mayor grado de oxidación que la cafeína pero pueden llegar a ser más contaminantes.

4.2.1.2 Catalizadores heterogéneos

Los ensayos de oxidación heterogéneos, se han realizado con tres catalizadores diferentes, y los resultados se muestran organizados según el catalizador utilizado, en todos los casos, la matriz acuosa utilizada es agua destilada con cafeína.

Magnetita

La magnetita (Fe_3O_4) es el único óxido de hierro natural que presenta ambas valencias del hierro, Fe^{2+} y Fe^{3+} , el Fe^{2+} juega un importante papel a la hora de iniciar el mecanismo Fenton. Tiene un 97% de hierro, (Minella M. et al., 2014).

Se realizaron 3 experimentos en condiciones similares, como muestra la tabla 7, variando únicamente el tiempo de reacción, pero todos los resultados son de una reducción nula tanto de cafeína como de COD, de esta forma, se buscó modificar la cantidad de magnetita presente en los ensayos y el resultado como muestra la figura 4, indica que la magnetita para este tipo de ensayo es contraproducente.

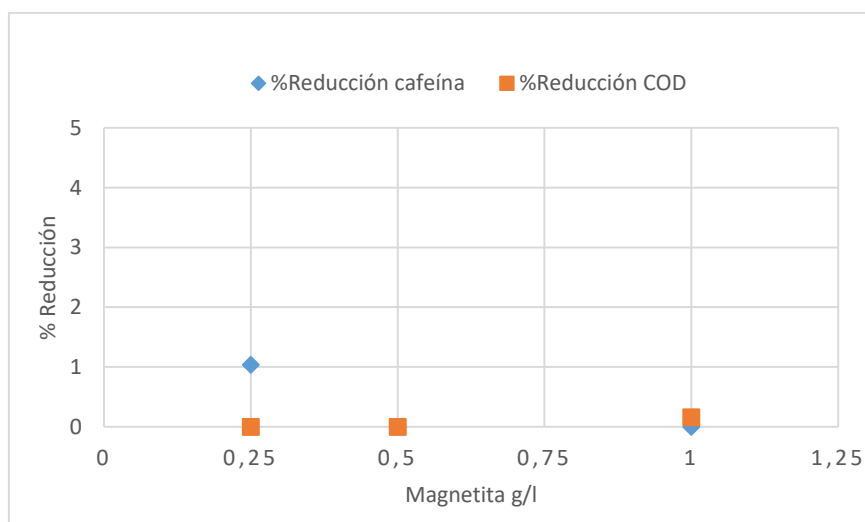


Figura 4. Efecto de la cantidad de magnetita

Se obtiene mejor resultado en la reducción de cafeína cuanto menor es la cantidad de magnetita presente en el ensayo, eso es porque la oxidación se produce gracias únicamente a la acción del H_2O_2 y la radiación y la presencia de magnetita, entorpece la acción de esta última, ya que es un polvo muy negro que obstruye la radiación solar.

Óxido de hierro-níquel

El óxido de hierro-níquel, Fe_2NiO_4 es un tipo de magnetita con su estructura algo modificada, de tal forma que, como se observa en la figura 5, algunas de las posiciones octaédricas de la estructura de espinela, propia de la magnetita, que normalmente ocuparía un catión Fe^{3+} , es ocupado por un catión de níquel, lo que modifica sus características y, por tanto, es interesante estudiar su eficacia a la hora de catalizar la oxidación de materia orgánica, (Xiaoliang Liang et al. 2013)

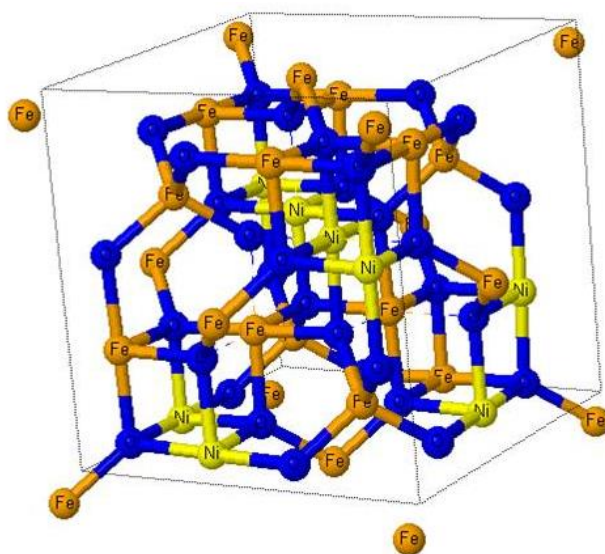


Figura 5. Estructura de la magnetita sustituida con níquel

Se han realizado experimentos de oxidación a pH sin modificar, alterando la cantidad de catalizador entre 0.25 y 1 g/l, cambiando la cantidad de H_2O_2 con valores de 3.21 hasta 30 mg/l

y el tiempo de reacción, hasta 60 minutos, pero todos ellos han resultado nulos en cuanto a la reducción de cafeína se refiere.

El único ensayo en el que tenemos una reducción de cafeína distinta de 0, es a pH ácido, aunque es tan bajo que se puede considerar despreciable, como muestra la figura 6.

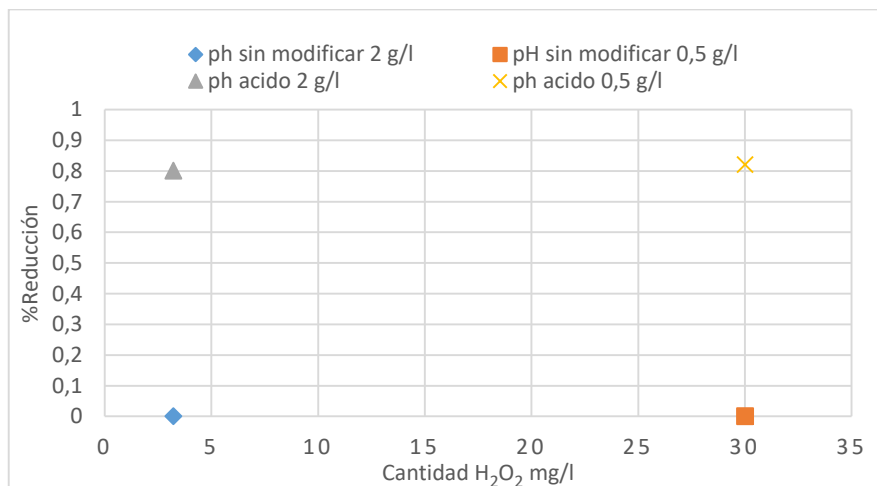


Figura 6. Ensayos con Fe_2NiO_4 a pH ácido y sin modificar

El mejor resultado en este tipo de experimentos con Fe_2NiO_4 , se da a 60 min de ensayo y pH ácido, y es independiente de la cantidad de catalizador o de H_2O_2 , el resultado es en ambos casos del 0,8% de reducción de cafeína, una cantidad similar a la conseguida a este pH tan sólo con H_2O_2 .

Wüstita

El tercer y último catalizador de hierro utilizado en este trabajo es la wüstita, un óxido de hierro de fórmula FeO , que contiene un 99,9 % de hierro.

En los ensayos de wüstita se han comparado cuatro concentraciones diferentes de catalizador, a pH ácido y a pH sin modificar, con las condiciones que indica la tabla 9. De esta forma se consiguen los resultados mostrados en las figuras 7 y 8.

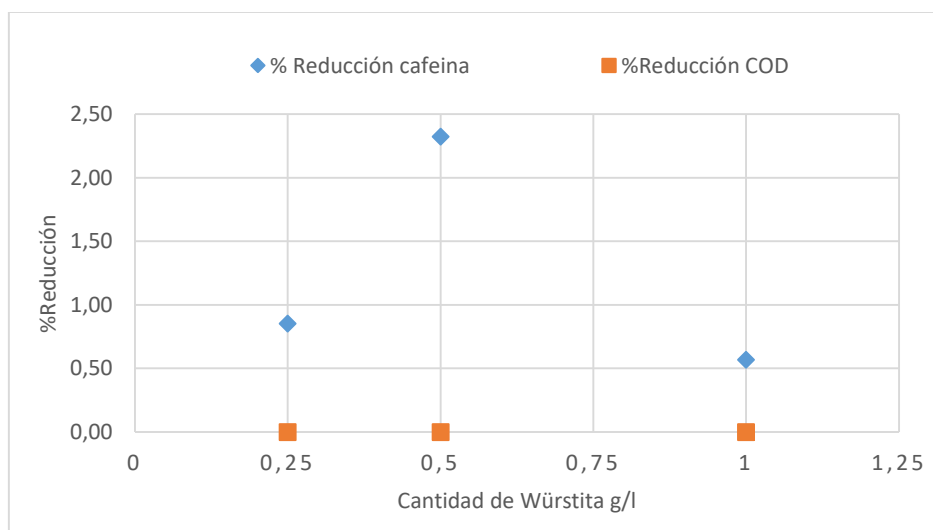


Figura 7. Ensayos con wüstita a pH sin modificar

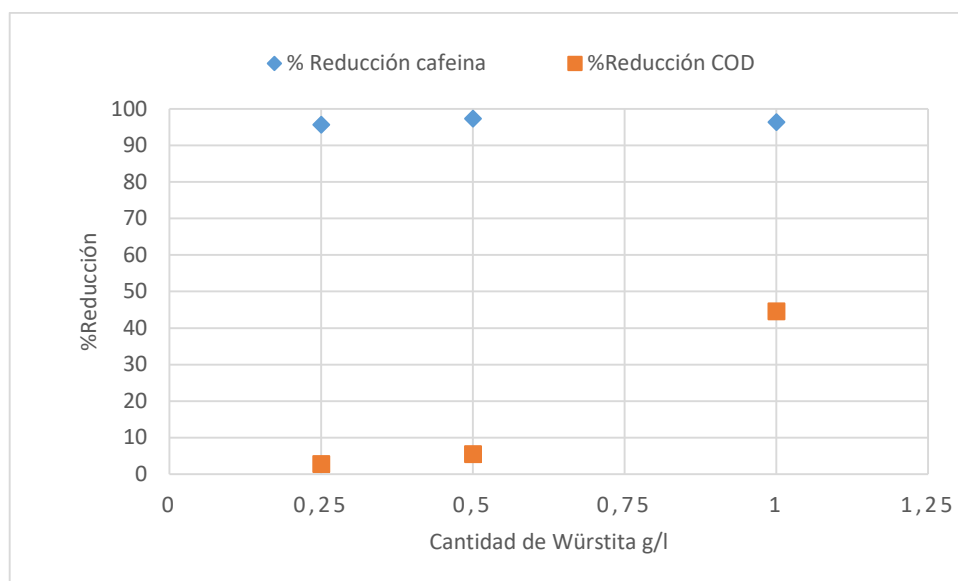


Figura 8. Ensayos con wüstita a pH ácido

Se observa en ambas figuras que mientras a pH sin modificar, la reducción de COD es nula y la de cafeína tiene un valor máximo que no llega al 2.5%. A pH ácido los resultados en presencia de wüstita son muy buenos en lo que a reducción de cafeína se refiere, cercanos al 100%, en cambio, no se oxida completamente prácticamente nada de cafeína salvo a concentración de wüstita de 1g/l, que se obtiene un 44% de reducción de COD. En la wüstita no se observa que una mayor cantidad de catalizador obstruya la radiación solar y empeore el proceso.

En todos los experimentos de cada catalizador, queda H_2O_2 después de finalizar el tratamiento fenton.

4.2.2 Ensayos de oxidación tipo B asistido con luz solar

De la misma forma que en el apartado anterior, los resultados se muestran según el catalizador y en cada uno de ellos, se diferencian por la matriz acuosa de partida.

4.2.2.1 Magnetita suspendida

En la magnetita se percibe una diferencia bastante notable al someter la muestra con el catalizador a ultrasonidos, quedando la mezcla muy homogénea y de un color negro bastante opaco, como muestra la figura 9.

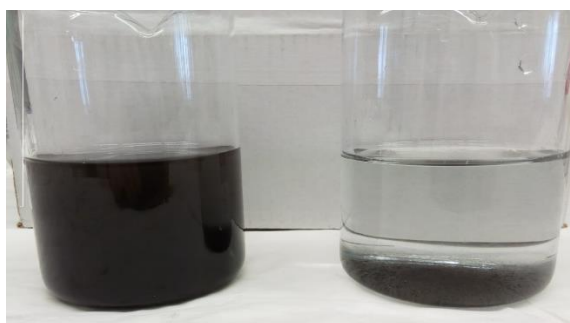


Figura 9. Comparación de magnetita antes y después de la aplicación de ultrasonidos.

El efecto de esta suspensión de la magnetita es que aunque el catalizador esté más homogéneo en la muestra, no deja pasar la luz solar, por tanto se pretende comprobar si la reacción fenton se produce pese tener un efecto más débil de la radiación.

Las figuras 10 y 11 muestran los resultados de reducción de cafeína, y reducción de COD para los ensayos en suspensión de magnetita en las diferentes matrices.

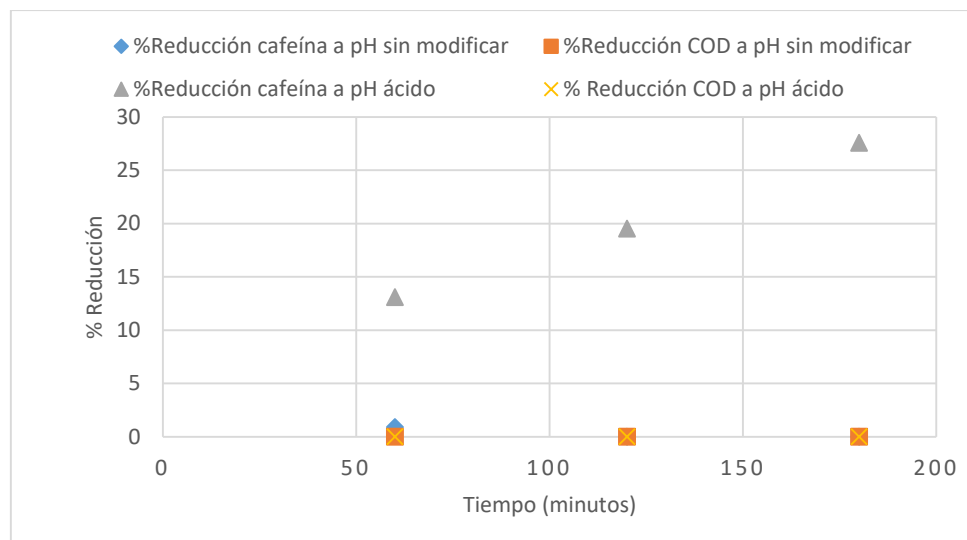


Figura 10. Ensayos con magnetita suspendida en matriz de agua destilada y cafeína.

Con la matriz de agua destilada y cafeína, el único resultado notable se obtiene a pH ácido, y la cafeína no se oxida totalmente, ya que, aunque se observa reducción de cafeína, hasta un valor del 27% a las 3 horas, el valor de COD no se reduce nada. Es preciso notar que, en este ensayo en el que se produce algo de reducción de cafeína, se obtiene un valor de hierro disuelto de hasta 84 $\mu\text{g/l}$ al cabo de 3 horas de ensayo. Al comparar este valor de hierro disuelto con el del ensayo con el catalizador homogéneo, pierde importancia, aunque no se puede despreciar, ya que en dicho experimento, se tienen concentraciones de 1,6 mg/l , un valor alrededor de 20 veces mayor. Por lo tanto el proceso de reacción es principalmente por vía heterogénea, obteniendo mejores resultados que cuando el experimento se realizaba sin una buena mezcla en el reactor (figura 4) a pesar de estar trabajando casi en ausencia de luz en el reactor, tal y como muestra la figura 9. Es probable que a mayores tiempos de tratamiento, se aumente el rendimiento de degradación del compuesto objeto de estudio, tal y como se observa en la figura 10.

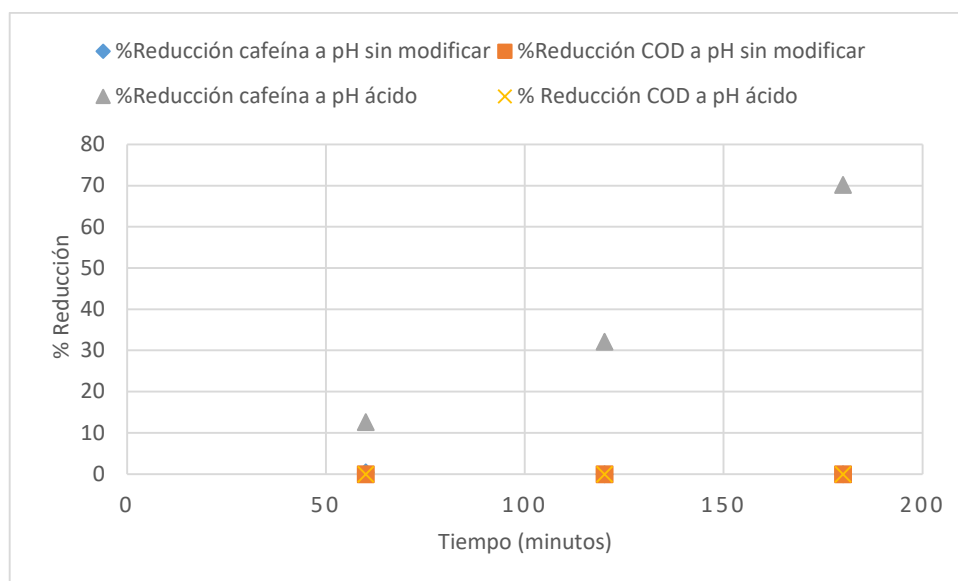


Figura 11. Ensayos con magnetita suspendida en matriz de agua de salida de EDAR sintética y cafeína.

En la figura 11 se observa como la evolución de la reducción de la concentración de cafeína aumenta con el tiempo igual que sucedía en los resultados mostrados en la figura 10, pero alcanzando un valor de reducción de cafeína para el ensayo a pH ácido de hasta el 70%. Este hecho está relacionado con la presencia de materia orgánica en la muestra de agua de salida de depuradora, que se acompleja con el hierro y forma compuestos fotoquímicamente activos que mejoran el proceso de degradación (Pignatelli et al., 2006). Además en estos experimentos se utiliza una mayor cantidad de H_2O_2 , ya que el contenido en materia orgánica es superior por el aporte del agua residual urbana, por lo que no existe déficit del oxidante durante la reacción, lo que se comprobó midiendo el H_2O_2 al terminar el experimento.

Análisis del hierro disuelto en ensayos de oxidación tipo B con magnetita

Un parámetro fundamental a tener en cuenta en los ensayos Fenton heterogéneos, es la cantidad de hierro disuelto en la mezcla, esto es debido a que una cantidad notable de catalizador disuelto, haría que la reacción fuera en estado homogéneo y no heterogéneo como se pretende. Además, el hierro disuelto en el agua residual necesitaría de un tratamiento adicional para retirarlo y el objetivo del estudio de la reacción fenton heterogénea es, entre otras cosas, evitar este proceso extra, (Sreeja P. H. et al. 2016).

En los ensayos en suspensión, cabe suponer que al estar la mezcla más homogénea, la magnetita se disolverá en mayor medida que en los experimentos en los que no se ha sometido a ultrasonidos, por tanto se procede a hacer el seguimiento del hierro disuelto en estos ensayos.

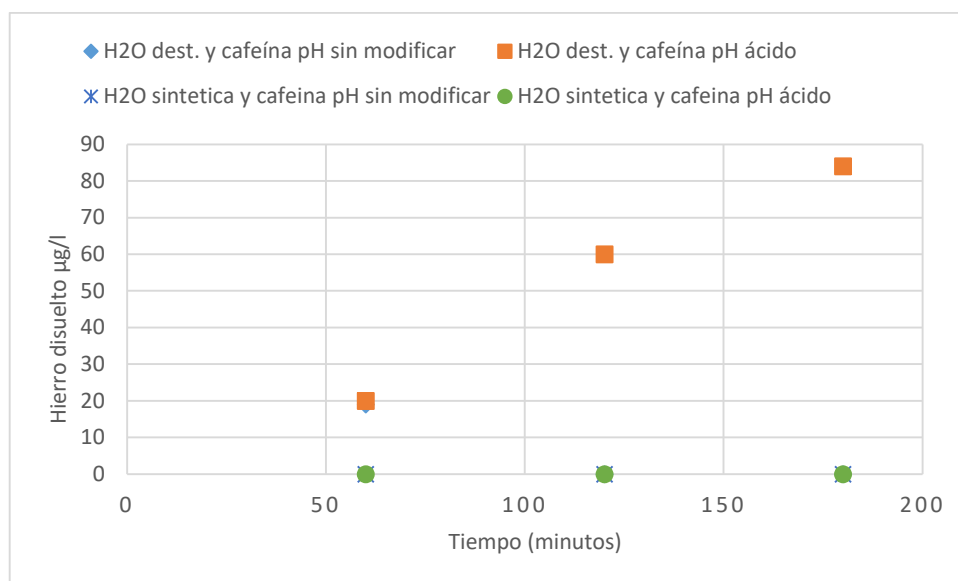


Figura 12. Hierro disuelto en los ensayos de magnetita suspendida.

Según podemos ver en la figura 12, la solubilidad de la magnetita depende tanto del pH de reacción como de la matriz de agua del ensayo. De este modo se observa que en el agua de salida de EDAR sintética no se detecta hierro disuelto ni a pH de la muestra, ni a pH ácido, ya que el hierro se acompleja con otros componentes de la matriz acuosa, tal y como se ha indicado previamente. En la muestra de agua destilada y cafeína, el valor es despreciable a pH sin modificar y cobra algo de importancia a pH ácido, el valor aumenta progresivamente con el tiempo, llegando a un máximo de 84 µg/l. Por lo tanto, se puede afirmar que el proceso predominante en las condiciones objeto de estudio es en fase heterogénea, teniendo en cuenta tanto las condiciones de operación utilizadas como los resultados obtenidos en fase homogénea.

4.2.2.2 Óxido de hierro-níquel suspendido

El óxido de hierro-níquel tiene un color rojo propio del óxido, y al someterlo a ultrasonidos, de la misma forma que la magnetita, la mezcla se vuelve mucho más homogénea y toma un color mucho más opaco que impide en cierta medida el efecto de la radiación solar, tal y como se aprecia en la figura 13.



Figura 13. Comparación de óxido de hierro-níquel antes y después de la aplicación de ultrasonidos.

Se aprecia en las figuras 14 y 15, que el óxido de hierro-níquel tiene resultados muy pobres de reducción de cafeína y COD, de hecho en ningún caso se supera el 8% de reducción.

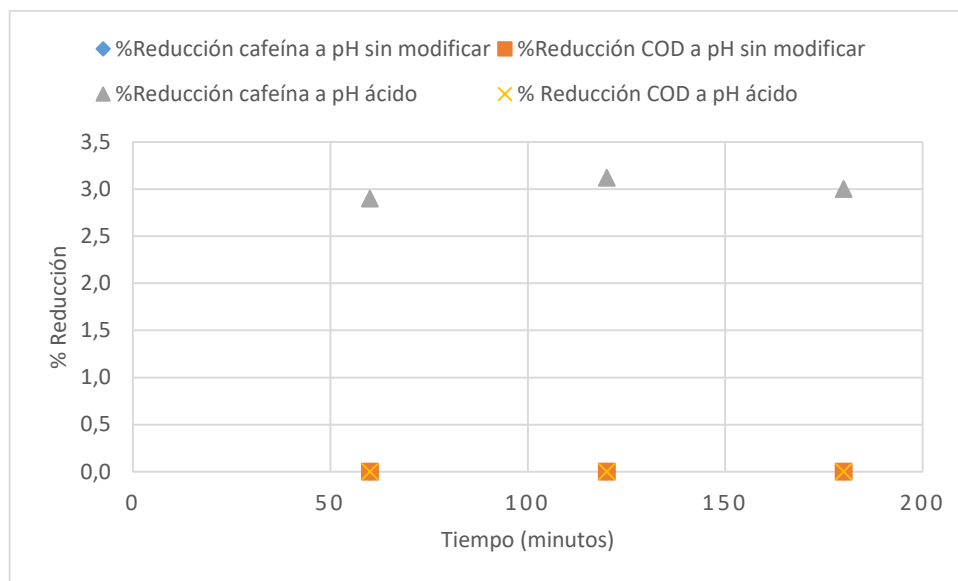


Figura 14. Ensayos con óxido de hierro-níquel suspendido en matriz de agua destilada y cafeína.

Los valores obtenidos en ambos casos son incluso peores que teniendo tan sólo en cuenta el efecto del H_2O_2 , por lo tanto, el óxido de hierro-níquel no solo no actúa como catalizador, sino que ralentiza o incluso impide la oxidación de los contaminantes orgánicos.

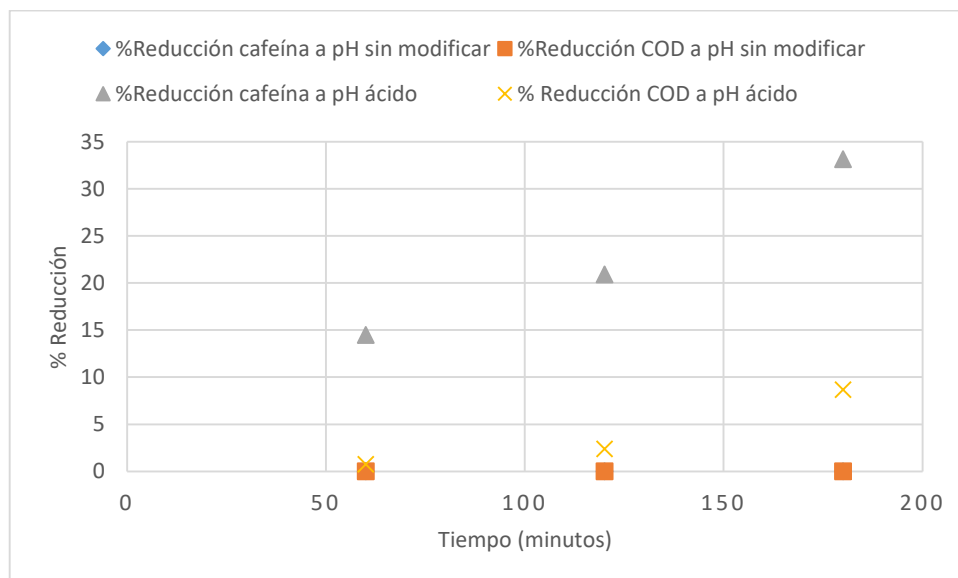


Figura 15. Ensayos óxido de hierro-níquel suspendido en matriz de agua de salida de EDAR sintética y cafeína.

En la figura 15 se observa cómo se alcanza una reducción del contaminante orgánico, hasta un máximo del 33%, a pH ácido y en 180 minutos de tratamiento, igual que sucedía cuando el catalizador utilizado es la magnetita y la matriz, agua de salida de EDAR.

Los resultados con óxido de hierro-níquel pueden ser peores que los obtenidos con la magnetita, porque la sustitución de cationes de Fe^{3+} , por cationes de níquel empeora la eficacia del catalizador ya que el níquel no interviene en el mecanismo de reacción y se dispone de una

cantidad menor de cationes de Fe^{3+} que catalizaban la reacción regenerando cationes Fe^{2+} para la formación de radicales hidroxilo.

Análisis del hierro disuelto en ensayos de oxidación tipo B con óxido de hierro-níquel

De la misma forma que con la magnetita, con el óxido de hierro-níquel también se hace el estudio del hierro disuelto, para conocer si la reacción Fenton es en realidad heterogénea u homogénea debido a la cantidad de catalizador disuelto en el agua.

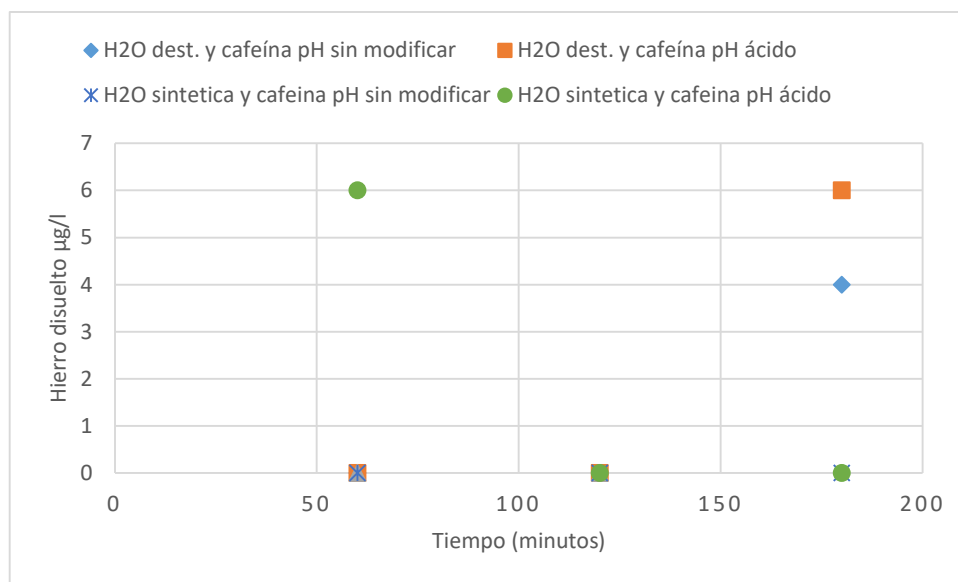


Figura 16 .Hierro disuelto en los ensayos de óxido de hierro-níquel suspendido.

Se observa en la figura 16 que el óxido de hierro níquel no se disuelve prácticamente nada o en una cantidad despreciable. Del mismo modo que con la magnetita, el proceso con óxido de hierro-níquel en estas condiciones de operación es en fase heterogénea. Por lo tanto, el proceso con óxido de hierro-níquel en estas condiciones de operación es en fase heterogénea.

Si se compara con los resultados obtenidos con la magnetita en agua destilada y en agua de salida de EDAR (figuras 10 y 11) se observa que el hierro que se disuelve y/o acompleja con componentes de la matriz de salida de EDAR tiene un efecto importante en la degradación de cafeína, aunque sea en concentraciones muy bajas, cercanas a 90 $\mu\text{g/l}$, ya que en los ensayos con magnetita se alcanzan rendimientos de reducción del 30 y del 70% en función de la matriz acuosa. Además este catalizador contiene menos cantidad de Fe^{3+} , ya que el níquel lo sustituye en la estructura del mineral, este factor también empeora el proceso.

4.2.2.3 Wüstita suspendida

A diferencia de la magnetita y del óxido de hierro-níquel, con la wüstita no se aprecia diferencia visual al someterla a 10 minutos de baño de ultrasonidos (figura 17). Además, al ser la wüstita el catalizador más denso, la mezcla es peor, y en cuanto se deja de agitar, el sólido sedimenta en el fondo del recipiente.

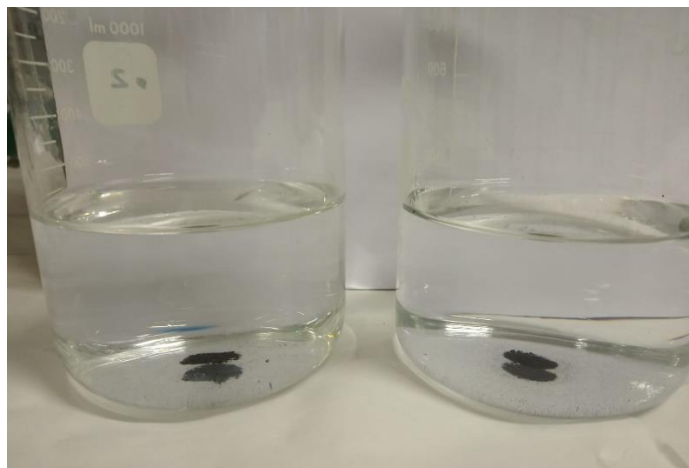


Figura 17. Comparación de wüstita antes y después de la aplicación de ultrasonidos.

En las figuras 18, 19 y 20 se muestran los resultados de reducción de cafeína y reducción de COD a lo largo del tiempo con las condiciones mostradas en la tabla 13.

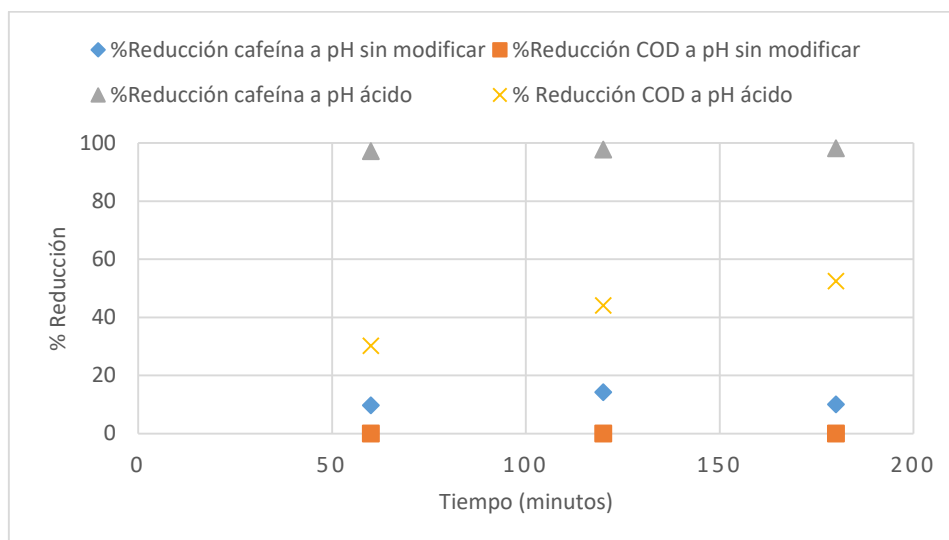


Figura 18. Ensayos con wüstita suspendida en matriz de agua destilada y cafeína.

Los resultados de los ensayos con wüstita suspendida en matriz de agua destilada cafeína son muy buenos a pH ácido, ya que la reducción de cafeína alcanza un valor de 97% ya en la primera hora de ensayo y el COD también se reduce, aunque este sigue una tendencia lineal con el tiempo, llegando a un valor de 52% al cabo de las 3 horas. En cambio, a pH sin modificar no se reduce el COD y la cafeína alcanza un valor máximo del 15%. Podemos comparar este resultado con el ensayo tipo A de este mismo catalizador, se observa que los resultados de reducción de cafeína son similares, cercanos al 98%, en cambio, sí hay diferencia en la reducción de COD ya que en el ensayo tipo A solo se reduce COD con concentración de catalizador 1 g/l y en el ensayo tipo B, se reduce el COD progresivamente con el tiempo. Esto se debe a que en el ensayo tipo A a mayor concentración de wüstita se disuelve mayor cantidad y favorece el proceso, y en el ensayo tipo B, el baño de ultrasonidos favorece la disolución, por tanto, la reducción de COD se ve favorecida por la disolución de catalizador en el medio.

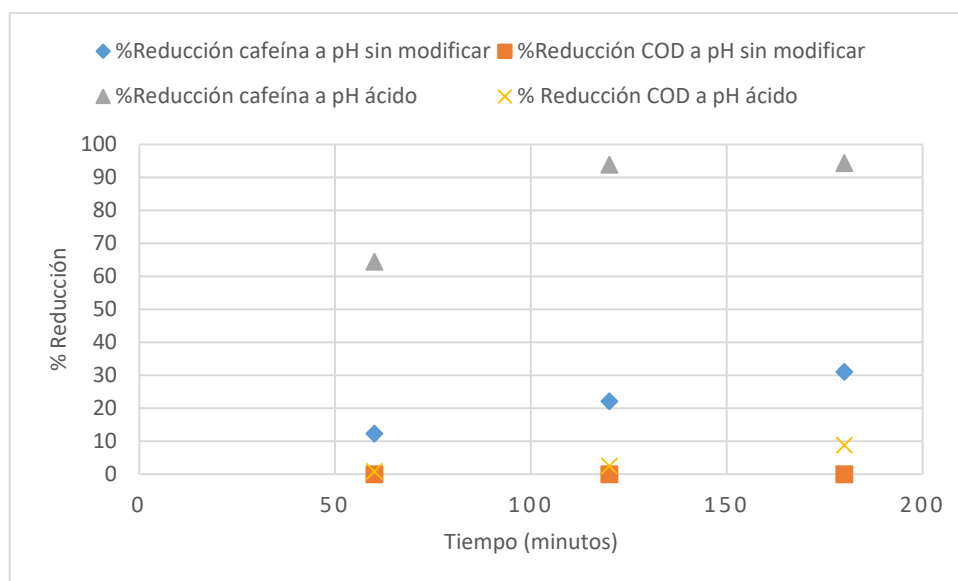


Figura 19. Ensayos con wüstita suspendida en matriz de agua de salida de EDAR sintética y cafeína.

Con la matriz de agua sintética de salida de EDAR y cafeína, a pH ácido el proceso alcanza una reducción de cafeína del 94% a las 3 horas, pero ya ha alcanzado prácticamente ese valor a la segunda hora, a diferencia del COD que tan solo se reduce un 8% a las 3 horas, esto se debe a que al final del experimento el H_2O_2 restante es bastante poco y a que, la materia orgánica restante son ácidos orgánicos de cadena corta que normalmente son refractarios al proceso Fenton. Por otra parte, a pH sin modificar, el COD no se reduce y la cafeína lo hace en un 31% al finalizar el ensayo.

Análisis del hierro disuelto en ensayos de oxidación tipo B con wüstita

Al someter la wüstita al baño de ultrasonidos, no se aprecia diferencia visual, pero se aprecia un aumento de la solubilidad en las matrices acuosas y así lo muestra la figura 20.

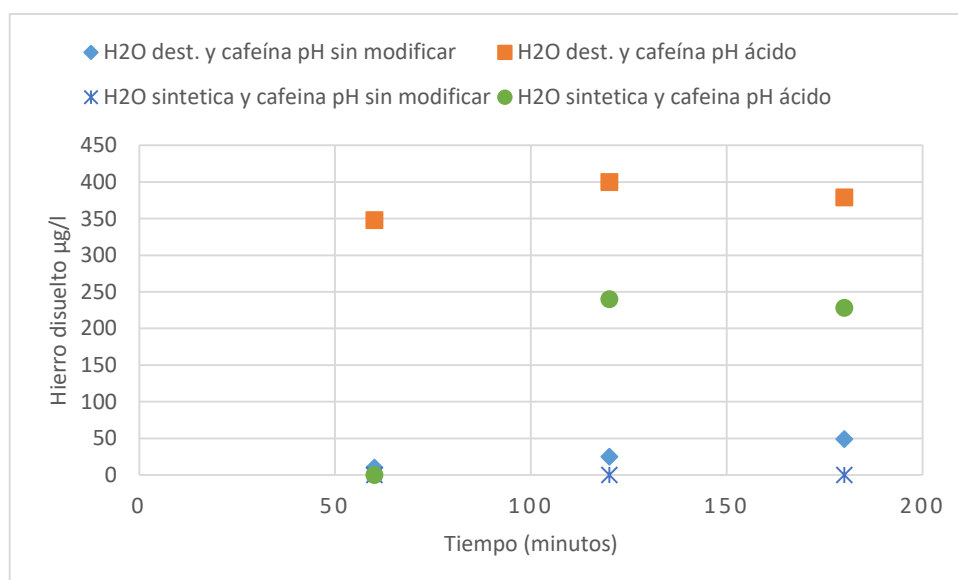


Figura 20. Hierro disuelto en los ensayos de wüstita suspendida.

En la figura 20, se puede ver como a pH sin modificar no se disuelve nada o prácticamente nada en las matrices con cafeína, a partir de la segunda alcanzamos un valor superior a 400 $\mu g/l$. No

ocurre lo mismo a pH ácido, ya que sobrepasa los 400 $\mu\text{g/l}$ de hierro disuelto casi desde el principio en las matrices de agua destilada, sin embargo en la matriz de agua de salida de EDAR sintética no va más allá los 240 $\mu\text{g/l}$. Por lo tanto, altos valores de reducción de cafeína y COD están directamente relacionados con la presencia tanto de reacciones en fase homogénea como en fase heterogénea (existencia de sinergia), ya que el rendimiento de reducción alcanzado es superior al obtenido cuando se trabaja solo con sales de hierro (Fenton homogéneo).

4.2.3 Comparación de catalizadores heterogéneos

Para comparar de manera más adecuada los resultados obtenidos con los distintos catalizadores, se realizó un experimento con la misma matriz y al mismo tiempo, asegurando las mismas condiciones de operación, estas condiciones están descritas en la tabla 10.

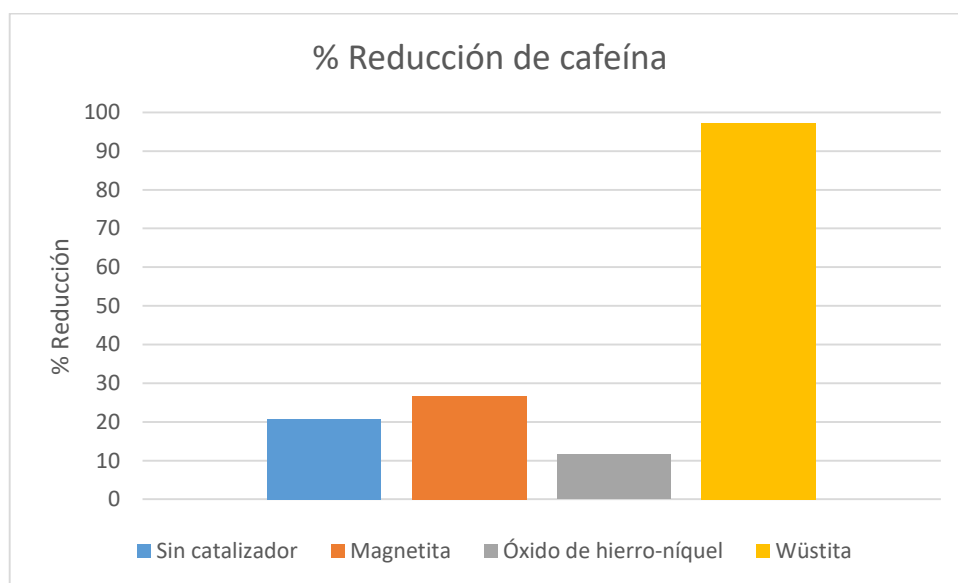


Figura 21. Comparación de resultados en las mismas condiciones

En la figura 21 se observa que, al no tener filtro de ventana, el óxido de hierro-níquel empeora los resultados obtenidos con sólo H_2O_2 dado que obstruye la luz solar, la magnetita obtiene un valor de reducción de cafeína levemente superior al del H_2O_2 en solitario, mientras que la wüstita la reduce prácticamente toda. Como se acaba de indicar, la wüstita es el único óxido de hierro que se disuelve en la matriz acuosa, llegando hasta un valor de 452 μg de Fe/l en condiciones ácidas.

4.2.4 Comparación con fotocátalisis basada en TiO_2

Para una comparación efectiva del proceso foto Fenton con catalizador heterogéneo y la fotocátalisis basada en TiO_2 (Altabás 2015) se han elegido los experimentos con mejores resultados para una misma matriz, de este modo, se comparan los resultados de reducción de cafeína de los ensayos tipo B de wüstita y magnetita a pHs ácidos y las concentraciones de 0,5 g/l y 2 g/l de TiO_2 a pHs neutros en muestra de agua de salida de depuradora sintética y cafeína.

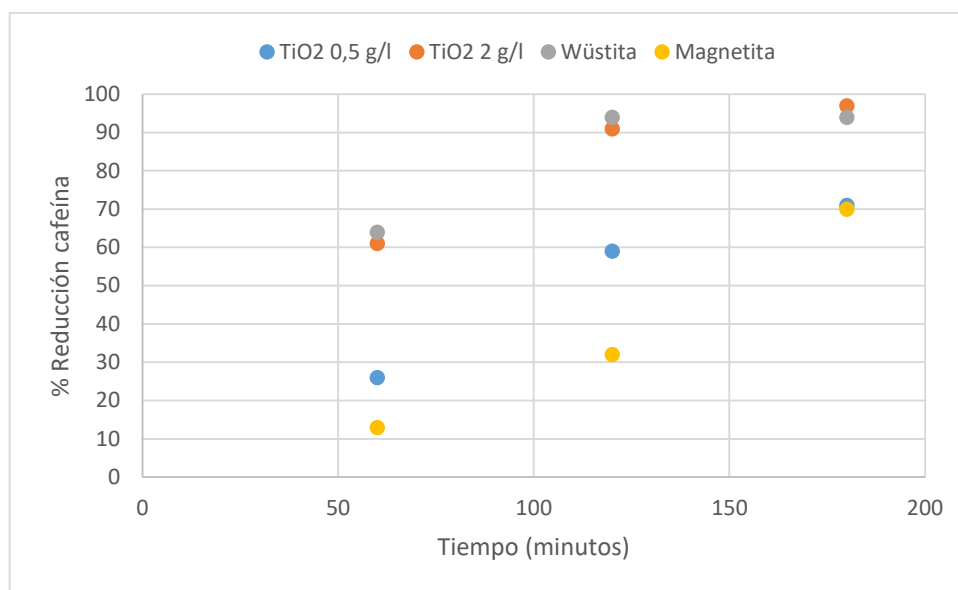


Figura 22. Comparación de reducción de cafeína en matriz de agua de salida de depuradora sintética.

En la figura 22, se puede observar que tanto el método foto Fenton heterogéneo, como la fotocatalisis basada en TiO₂ degradan de forma eficaz la cafeína, en mayor medida y cercano al 100% la wüstita como catalizador heterogéneo y la concentración de 2 g/l de TiO₂. Así pues, aunque hace falta un análisis mucho más profundo para saber cuál es más óptimo, se pueden admitir ambos como válidos, y habría que valorar los puntos fuertes y debilidades de cada uno de ellos, como el pH de la muestra o la dificultad y coste de recuperación del TiO₂ y el catalizador heterogéneo.

4.2.5 Análisis magnético de los catalizadores

La caracterización estructural, morfológica y magnética de los materiales objeto de estudio, se realiza mediante medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), así como medidas de imanación en función del campo magnético aplicado y la temperatura en un magnetómetro SQUID, estudio que se realiza en el departamento de Física de la Universidad de Zaragoza.

Las figuras 23, 24 y 25 muestran la magnetización del catalizador correspondiente al ser sometidos a un campo magnético.

4.2.5.1 Magnetita

En la figura 23 se observa que la magnetita posee un gran magnetismo, y que además, no pierde esta propiedad durante el tratamiento Fenton, por tanto, este catalizador resulta muy fácil de recuperar casi completamente mediante un imán y no quedan restos de magnetita en la matriz acuosa.

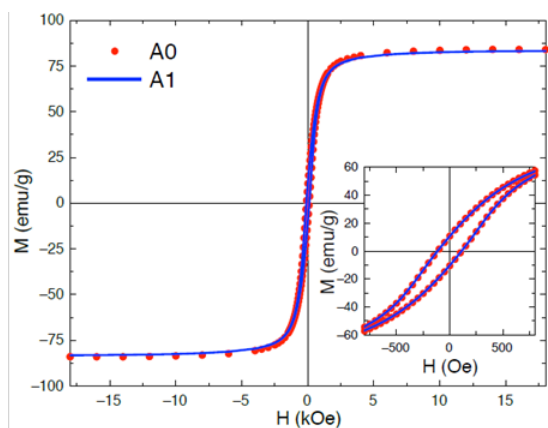


Figura 23. Susceptibilidad magnética de la magnetita frente a campo magnético

4.2.5.2 Óxido de hierro-níquel

El óxido de hierro-níquel también presenta una susceptibilidad magnética notable, pero este material pierde en torno a un 25% de su magnetismo al someterlo al tratamiento. Al finalizar, sigue siendo sencillo recoger el óxido mediante un imán, pero con los usos sucesivos dejará de ser posible este método y habría que pensar por ejemplo en una decantación.

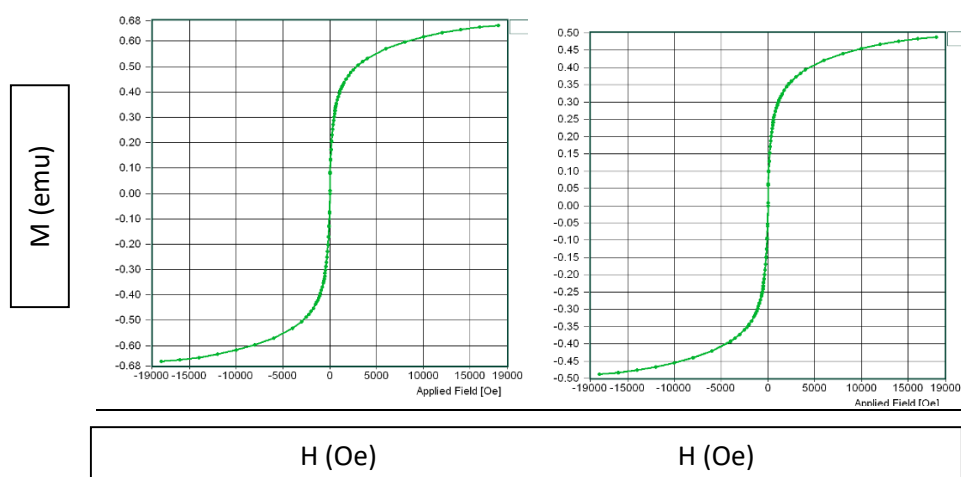


Figura 24. Susceptibilidad magnética del óxido de hierro-níquel frente a campo magnético

4.2.5.3 Wüstita

La Wüstita es el catalizador que menos susceptibilidad magnética presenta, de hecho está cerca de ser 15 veces menor que el de la magnetita, y resulta imposible recuperarlo mediante un imán, aunque al ser un material bastante denso, decanta más rápido que los anteriores, tal y como se ha observado como consecuencia de la experimentación realizada en este trabajo de investigación y no sería difícil separarlo de la muestra acuosa.

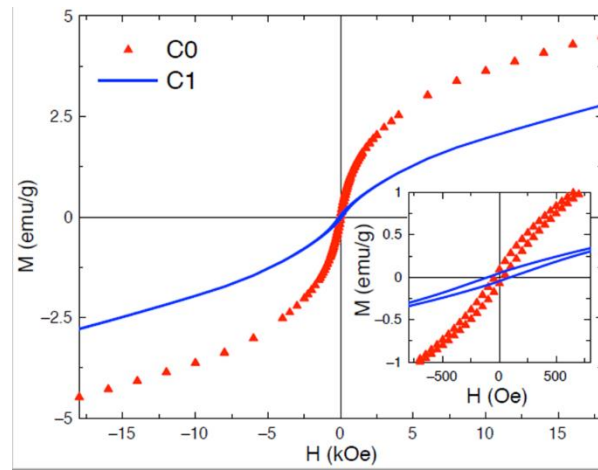


Figura 25. Susceptibilidad magnética de la wüstita frente a campo magnético

Capítulo 5. Conclusiones

A continuación se incluyen las principales conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación:

- El tratamiento Fenton aplicando radiación UVA/UVB/Vis y con un catalizador heterogéneo adecuado, es capaz de reducir la concentración de cafeína, tanto en aguas limpias como en aguas de salida de depuradora.
- El pH tiene una fuerte influencia en la reducción del contaminante orgánico en los procesos Fenton, siendo pH 3 en el que conseguimos una mayor reducción.
- Los resultados obtenidos para la reducción del COD y de la concentración de cafeína muestran que la cafeína se transforma principalmente a compuestos intermedios sin alcanzar una oxidación o degradación total del contaminante.
- En los ensayos de oxidación con un catalizador heterogéneo eficaz, una mayor concentración de catalizador asegura mayor degradación de la cafeína, ya que se disuelve principalmente en el medio, favoreciendo el proceso de generación de especies reactivas del oxígeno.
- El catalizador heterogéneo que ha resultado más efectivo en la reducción de concentración de cafeína es la wüstita. Se alcanzan valores máximos de reducción de la concentración de cafeína del 98% y de COD del 52%.
- Comparando los resultados de los catalizadores magnetita y óxido de hierro-níquel, se observa que al introducir níquel en la estructura de la magnetita, el catalizador pierde toda su efectividad para la degradación de la materia orgánica.
- La composición de la matriz es muy influyente y por lo tanto, la eficacia del tratamiento aumenta notablemente en aguas con materia orgánica que pueda interferir en el proceso mediante la formación de complejos fotoactivos. Por lo que la composición del efluente condicionará la eficacia del tratamiento Fenton.
- La caracterización magnética antes y después del tratamiento muestra que la magnetita no sufre alteración en sus propiedades magnéticas por lo que puede ser utilizado para procesos en tratamientos posteriores.

Capítulo 6. Bibliografía

Aleksić, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Leszczynska, D., Lončarić Božić, A. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* 257 22–29.

Altabás L. (2015). Eliminación de cafeína en las aguas de salida de depuradora para uso agrícola mediante fotocatálisis con dióxido de titanio. Proyecto fin de grado. Universidad de Zaragoza.

Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. (1949). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Nature* 163, 692-694

Barceló, D. & López de Alda, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona).

Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. Leal, T., (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte., M. Blesa ed., Red CYTED VIII-G, 51- 76

Calvo-Flores F. G., Isac-García, J., Dobado, J.A., (2018) Emerging pollutants: origin, structure and properties.

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 769-776.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association.

Fernández J., Bandara J., Lopez A., Buffat P., Kiwi J. (1999). Photoassisted Fenton degradation of non-biodegradable azo dye (orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes. *Langmuir*. 15. 185-192.

Lanao, M., Ormad, M. P., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L. (2012). Inactivation of *Enterococcus* sp. by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ in natural water. *Solar Energy*, 86, 619- 625.

Liang, X., He, Z., Zhong, Y., Tan, W., He, H., Yuan, P., Zhu, J., Zhang, J. (2013). The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 435, 28-35.

Lonfat C. R., Baronab J.F., Sienkiewicz A., Bensimond M., Vélez-Colmenares J., Benítez N., Pulgarín C. (2015). Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*

Malato, S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.

Marqués, R., Sampaio, M., Carrapiço, P., Silva, C., Morales-Torres, S. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*, 209, 108-115.

Minella M., Marchetti G., De Laurentiis E., Malandrino M., Maurino V., Minero C., Vione D., Hanna K., (2014). Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155 102-109.

- Mosteo, R., (2006). Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Mosteo, R., Ormad, M. P., Goñi, P., Rodríguez-Chueca, J., García, A., Clavel, A. (2013). Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): water reuse possibilities. *Water Science & Technology*, 68, 575.
- Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 1-26.
- Pignatello J., Oliveros E., MacKay A. (2006) Advanced oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environmental. Science Technology*. 36(1), 6 – 16.
- Reinoso J., Serrano C., Orellana D. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. Facultad de ciencias médicas, Universidad de Cuenca.
- Robertson, J. M. C., J. Robertson, P. K., Lawton, L. A. (2005). A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 51-56.
- Rodríguez-Chueca, J. (2013). Aplicación de procesos fenton y pseudo-fenton en la regeneración de aguas residuales urbana. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigón-Melón, J., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74, 825-831.
- Sreeja P. H., Sosamony K. J. (2016). A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment. *Procedia Technology* 24, 217 - 223.
- Tornos S. (2015). Aplicación de procesos Fenton para la reducción de cafeína en aguas. Proyecto fin de grado. Universidad de Zaragoza.
- Zhong, Y., Liang, X., He, Z., Tan, W., Zhu, J., Yuan, P., Zhu, R., He, H.(2014) The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151, 612-618

ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA

I.I. pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H^+ . Para determinar el pH de las muestras acuosas se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del Standard Methods (Eaton et al., 2005).

I.II. Turbidez

La turbidez se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver. Para medir la turbidez se utiliza un turbidímetro marca HANNA Instruments modelo LP 2000, de acuerdo a la norma ISO 7027:1999. Los turbidímetros constan de una fuente de luz para iluminar la muestra y detectores fotoeléctricos que miden la intensidad de la luz dispersada a 90º respecto a la fuente. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación dispersada por la muestra a una determinada longitud de onda y compararla con la de la disolución patrón. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez: NTU.

I.III. Conductividad

La conductividad es la expresión numérica de la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Indica la concentración total de iones en el agua. Su determinación se realiza utilizando un conductímetro CRISON modelo Basic 30, provisto de una célula de dos electrodos (constante de la célula 1 cm^{-1}) y de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 27888:1994. Para conocer la conductividad de una muestra se introduce la célula en ella, se agita y se espera unos minutos antes de tomar el valor. Los resultados se expresan en mS/cm o en $\mu S/cm$, según el rango de trabajo.

I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST)

Este parámetro indica la cantidad de sólidos presentes en suspensión y que pueden ser separados por medios mecánicos. La metodología empleada se basa en el método 2540 D del Standard Methods (Eaton et al., 2005). Para medirlo se utiliza un fotómetro multiparámetro Hach Lange DR 2800, que utiliza para este parámetro una longitud de onda de 810 nm. (Altabás, 2015).

I.V. Fe disuelto

Para la determinación del hierro disuelto se utiliza un fotómetro multiparámetro marca Hanna Instruments, modelo HI 83099.

I.VI Demanda química de oxígeno

La DQO es la cantidad de oxígeno consumido por las especies reductoras presentes en el agua. Este parámetro se determina mediante una adaptación del método 410.4 EPA, en un fotómetro multiparámetro marca Hanna Instruments, modelo HI 83099.

El método se basa en que los compuestos orgánicos oxidables reducen el ión dicromato (naranja) a ión cromo (III) (verde). Se determina la cantidad de cromo formada, utilizando para ello una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420 nm.

I.VII Cafeína

Para la determinación de la cafeína se utiliza el espectrofotómetro de marca Helios UV-VIS ThermoSpectronic. La medida de la concentración de cafeína se realiza mediante una recta de calibrado.

Al representar cada absorbancia (eje y) frente a su concentración (eje x) se obtiene una curva, en la que se puede interpolar la absorbancia obtenida con la disolución de concentración desconocida y de este modo averiguar su concentración. La absorbancia se mide a 272.0 nm de longitud de onda. (Altabás, 2015).

En la Figura I.I se muestran las dos curvas de calibrado obtenidas.

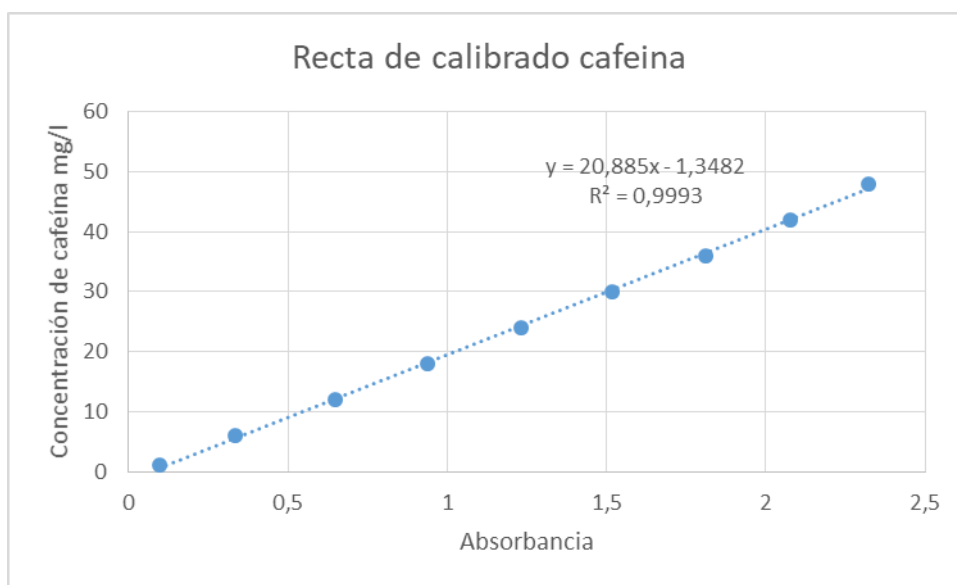


Figura I.I Curva de calibrado de cafeína

I.VIII Fenol

Para la determinación del fenol se utiliza el espectrofotómetro de marca Helios UV-VIS ThermoSpectronic. La medida de la concentración de fenol se realiza mediante una recta de calibrado.

Al representar cada absorbancia (eje y) frente a su concentración (eje x) se obtiene una curva, en la que se puede interpolar la absorbancia obtenida con la disolución de concentración desconocida y de este modo averiguar su concentración. La absorbancia se mide a (255) nm de longitud de onda.

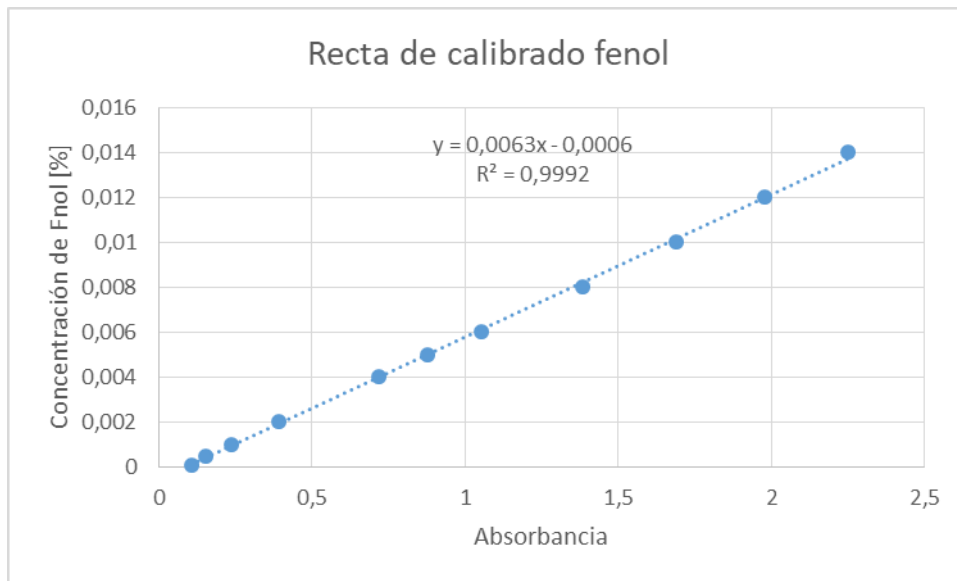


Figura I.II Curva de calibrado de fenol

I.IX. Carbono orgánico disuelto (COD)

El Carbono Orgánico disuelto (COD) es un método de medida del contenido en carbono de las sustancias orgánicas disueltas y en suspensión del agua. Para medirlo se utiliza el analizador de COD marca Shimadzu COD- VCSH basado en el método estándar 5310-B.

El método para analizar el COD se basa en una oxidación catalítica a 680 °C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este CO₂ empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbono total (TC). El IC que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico. El COD se establece por diferencia de los anteriores (TC- IC) (Altabás, 2015).

ANEXO II. RESULTADOS

Las Tablas II.I – II.IV muestran los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación con matriz de agua destilada y cafeína, matriz de agua destilada y fenol, y matriz de agua de salida de EDAR sintética y cafeína. (Apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3, respectivamente). Se muestran los valores obtenidos en la cuantificación de cafeína, de fenol, de COD y el Fe medido después del tratamiento Fenton asistido con luz solar, a distintas dosis de óxidos hierro y tiempos de tratamiento.

II.I Resultados de los ensayos de oxidación tipo A

La tabla II.I muestra los resultados de los ensayos de oxidación con los catalizadores heterogéneos magnetita, óxido de hierro-níquel, wüstita y el catalizador homogéneo.

Tabla II.I Resultados en los ensayos de oxidación tipo A

Catalizador	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [μl]	Absorbancia	Cafeína [mg/l]	% Reducción cafeína	COD [mg/l]	% Reducción COD	
Magnetita	0,5	3,39	30	25	1,861	37,5	0,0	16,5	0,0	
		3,39	45		1,861	37,5	0,0	16,5	0,0	
		3,34	60		1,861	37,5	0,0	16,5	0,0	
Magnetita (sin filtro)	0	5,6	60	25	2,082	42,1	7,8	18,9	0,0	
	0,25	5,78			2,082	42,1	1,0	18,9	0,0	
	0,5	5,44			2,082	42,1	0,0	18,9	0,0	
	1	5,64			2,082	42,1	0,0	18,9	0,2	
Óxido de hierro-níquel	0,5	8,6	30	50	2,031	41,07	0,0			
		8,7	45		2,031	41,07	0,0			
		8,7	60		2,031	41,07	0,0			
		7,04			100	2,218	44,97	0,0		
		7,35				2,257	45,79	0,0		
		3,35			2,257	45,79	0,8			
	2	8,4	10,7	2,062	41,72	0,0				
		3,15		2,062	41,72	0,8				
	0	2,254		45,73	0,0					
	0,25	2,254		45,73	0,0					
	0,5	2,254		45,73	0,0					
	1	2,254		45,73	0,0					
Wüstita	0	5,8	60	50	2,173	44,03	0,0	22,23	0,0	
		3,38			2,174	44,06	1,5	22,16	0,0	
	0,25	5,55			2,173	44,03	0,9	22,23	0,0	
		3,38			2,174	44,06	95,8	22,16	2,8	
	0,5	5,34			2,173	44,03	2,3	22,23	0,0	
		3,34			2,174	44,06	97,4	22,16	5,5	
	1	5,29			2,173	44,03	0,6	22,23	0,0	
		3,3			2,174	44,06	96,4	22,16	44,6	
Homogéneo	0	5,59	60	270	2,17	43,9	61,3	20,7	0,0	
	1,6	5,17		135	2,17	43,9	58,1	20,7	0,0	
		4,58		270	2,17	43,9	52,7	20,7	0,0	
		4,34		410	2,17	43,9	50,1	20,7	0,0	

II.II Resultados de los ensayos de oxidación tipo B con los catalizadores heterogéneos.

Tabla II.II Resultados de experimentos tipo B en matriz de agua destilada y cafeína.

Agua destilada y cafeína										
Catalizador	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]	Absorbancia	Cafeína [mg/l]	% Reducción cafeína	COD [mg/l]	% Reducción COD	Hierro disuelto [µg/l]
Magnetita	0,2	6,61	60	0,049	2,227	45,16	0,88	24,33	0,00	19
			120		2,227	45,16	0,00	24,33	0,00	0
			180		2,227	45,16	0,00	24,33	0,00	0
		3,31	60		2,227	45,16	13,09	24,33	0,00	20
			120		2,227	45,16	19,51	24,33	0,00	60
			180		2,227	45,16	27,56	24,33	0,00	84
Óxido de hierro-níquel	0,2	6,64	60	0,049	2,112	42,76	0,00	22,09	0,00	0
			120		2,112	42,76	0,00	22,09	0,00	0
			180		2,112	42,76	0,00	22,09	0,00	4
		3,34	60		2,112	42,76	5,71	22,09	0,00	0
			120		2,112	42,76	5,27	22,09	0,00	0
			180		2,112	42,76	1,32	22,09	0,00	6
Wüstita	0,2	5,56	60	0,049	2,070	41,88	9,62	23,19	0,00	10
			120		2,070	41,88	14,16	23,19	0,00	25
			180		2,070	41,88	9,97	23,19	0,00	49
		3,2	60		2,070	41,88	97,14	23,19	30,10	348
			120		2,070	41,88	97,73	23,19	44,07	>400
			180		2,070	41,88	98,18	23,19	52,35	379

Tabla II.III Resultados de experimentos tipo B en matriz de agua destilada y fenol.

Agua destilada y fenol										
Catalizador	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]	Absorbancia	Fenol [%]	% Reducción fenol	COD [mg/l]	% Reducción COD	Hierro disuelto [µg/l]
Magnetita	0,2	6,36	60	0,049	1,609	0,0095	0,00	75,43	0,00	26
			120		1,609	0,0095	0,00	75,39	0,00	110
		3,32	60		1,609	0,0095	0,00	71,84	3,49	305
			120		1,609	0,0095	0,00	71,93	3,37	>400
Óxido de hierro-níquel	0,2	7,55	60	0,049	1,68	0,0100	0,13	79,79	1,49	0
			120		1,68	0,0100	0,00	79,79	2,16	0
		3,43	60		1,68	0,0100	2,21	79,79	6,83	121
			120		1,68	0,0100	0,00	79,79	7,09	>400
Wüstita	0,2	5,24	60	0,049	1,618	0,0096	1,51	75,07	0,00	119
			120		1,618	0,0096	1,38	75,07	3,95	>400
		3,36	60		1,618	0,0096	0,00	75,07	4,48	>400
			120		1,618	0,0096	0,00	75,07	2,34	>400

Anexos

Tabla II.IV Resultados de experimentos tipo B en matriz de agua de salida de EDAR sintética y cafeína.

Agua sintética de salida de EDAR y cafeína										
Catalizador	Catalizador [g/l]	pH	tiempo [min]	H ₂ O ₂ [g/l]	Absorbancia	Cafeína [mg/l]	% Reducción cafeína	COD [mg/l]	% Reducción COD	Hierro disuelto [µg/l]
Magnetita	0,2	7,5	60	0,0148	2,373	48,21	0,43	36,45	0,00	0
			120		2,373	48,21	0,00	36,45	0,00	0
			180		2,373	48,21	0,00	36,45	0,00	0
		3,33	60		2,373	48,21	12,65	36,45	0,00	0
			120		2,373	48,21	32,10	36,45	0,00	0
			180		2,373	48,21	70,18	36,45	0,00	0
Óxido de hierro-níquel	0,2	7,5	60	0,0148	2,365	48,04	0,00	42,12	0,00	0
			120		2,365	48,04	0,00	42,12	0,00	0
			180		2,365	48,04	0,00	42,12	0,00	0
		3,2	60		2,365	48,04	14,48	42,12	0,74	6
			120		2,365	48,04	20,91	42,12	2,37	0
			180		2,365	48,04	33,12	42,12	8,64	0
Wüstita	0,2	7,63	60	0,0148	2,322	47,15	12,27	42,18	0,00	0
			120		2,322	47,15	22,10	42,18	0,00	0
			180		2,322	47,15	31,05	42,18	0,00	0
		3,32	60		2,322	47,15	64,45	42,18	0,88	0
			120		2,322	47,15	93,91	42,18	2,51	240
			180		2,322	47,15	94,31	42,18	8,77	228